

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**AÉRCIO FERNANDO MENDES**

**NITRETAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA EM AÇO  
INOXIDÁVEL AISI 316L SINTERIZADO OBTIDO POR MOLDAGEM POR  
INJEÇÃO**

**Curitiba**

**2012**

**AÉRCIO FERNANDO MENDES**

**NITRETAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA EM AÇO  
INOXIDÁVEL AISI 316L SINTERIZADO OBTIDO POR MOLDAGEM POR  
INJEÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

**Curitiba**

**2012**

Mendes, Aécio Fernando

Nitretação a baixa temperatura assistida por plasma em aço inoxidável AISI 316L sinterizado obtido por moldagem por injeção / Aécio Fernando Mendes. - Curitiba, 2012.

86 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Sílvio Francisco Brunatto

Coorientador: Rodrigo Perito Cardoso

1. Processo de endurecimento superficial. 2. Aço inoxidável austenítico. 3. Sinterização – Aço inoxidável. I. Brunatto, Sílvio Francisco. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Título.

CDD 671.373



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e nove dias do mês de agosto de 2012, na Sala de Defesas PGMec - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Silvio F. Brunatto (UFPR), Thais Sydenstricker Flores-Sahagun (UFPR), Márcio Mafra (UTFPR), Giuseppe Pintaúde (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **AÉRCIO FERNANDO MENDES** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“NITRETAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L SINTERIZADO OBTIDO POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 29 de agosto de 2012.

Prof.Dr. Silvio F. Brunatto  
Orientador

Prof. Dr. Thais S. Flores-Sahagun  
Examinador

Prof. Dr. Márcio Mafra  
Examinador

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde  
Examinador

*Aos meus pais:  
Lazaro (in memoriam) e Tereza  
Aos meus irmãos:  
Ailson e Adilson*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela benção da vida, inteligência, saúde, amizade e, principalmente, por jamais ter me deixado sozinho na procura dos meus sonhos;

Um agradecimento muito especial devo à minha família, minha esposa “Babi”, meus filhos, Leandro, Vivian e Junior pelo apoio, incentivo e compreensão. A minha querida mãe, pela preocupação e tantas orações para o meu melhor desempenho. Ao meu saudoso pai que sempre me incentivou desde os primeiros anos de vida em busca do conhecimento e da cultura.

Meu sincero agradecimento ao Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto pela oportunidade da realização deste trabalho, pela orientação, dedicação, amizade e grande esforço em busca do resultado.

Agradeço principalmente ao Dr. Rodrigo Perito Cardoso pela coorientação, pelo esforço pessoal despendido, inclusive durante férias, por ter tornado este trabalho melhor.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Márcio Mafra, Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde e a Professora Thaís H. Sydenstricker por terem aceitado o convite para participar da avaliação, pelos comentários e sugestões apresentadas com objetivo de valorizar este trabalho.

As Professoras Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino e Dra. Neide Kazue Kuromoto pelas importantes observações feitas na qualificação da pesquisa, as quais foram de valor incomensurável para a conclusão do trabalho;

Ao Prof. Dr. Márcio Mafra do departamento de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo fornecimento das amostras empregadas neste estudo e pela disponibilidade ofertada do laboratório da UTFPR;

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, por dispor da infraestrutura do Laboratório de óptica de raios X e Instrumentação (LORXI), para realização das análises por difração de raios X.

Ao Prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto, coordenador do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura, e aos técnicos Clarice e Kenji, pelo auxílio prestado na aquisição das imagens;

Ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela imprescindível ajuda no preparo metalográfico das amostras;

A toda equipe do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio prestado, em especial ao bolsista Ioanis Joanidis e ao doutorando Cristiano Scheuer;

Ao técnico Rodrigo Metz do Laboratório de Materiais do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela colaboração;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade concedida.

Aécio Fernando Mendes.

## RESUMO

Neste trabalho a influência das condições de tratamento de nitretação assistida por plasma à baixa temperatura, sobre a porosidade superficial do aço inoxidável austenítico AISI 316L, obtido por moldagem por injeção de pós (MIP) foi estudada. Um estudo da cinética de crescimento da camada tratada e sua influência sobre a porosidade superficial foi realizado, variando-se a temperatura e tempo de nitretação. Foram executados tratamentos de 350, 380, 410 e 440 °C para tempos de tratamento de 8 horas. Para temperatura de 380 °C, tratamentos de 4, 8 e 16 h foram realizados. Os experimentos foram realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 60% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> + 20% Ar, com fluxo gasoso de  $5,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (300 sccm) e pressão de 6 Torr. Para gerar a descarga foi utilizada uma fonte de potência de corrente contínua pulsada de 5 kW, com onda quadrada e tensão de pico de 700 V, operando a 4,2 kHz. As amostras tratadas foram caracterizadas por meio de microscopia ótica, difratometria de raios X e por medições de microdureza e rugosidade. A fim de quantificar a porosidade superficial, a técnica de análise de imagens foi empregada em micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em dois momentos distintos, antes e após a realização do tratamento de nitretação. Os resultados obtidos indicam uma tendência de redução da porosidade superficial provocada provavelmente pela formação da fase expandida e/ou pela redeposição de átomos metálicos arrancados da superfície pelo fenômeno de pulverização catódica. Observou-se ainda que a nitretação levou a um aumento considerável da dureza superficial pela formação da fase austenita expandida com nitrogênio e que esse incremento na dureza é maior para maiores temperaturas e tempos de tratamento. Os resultados mostram ainda a formação de trincas nas regiões vizinhas aos poros existentes na superfície. Tais trincas são provavelmente decorrentes dos esforços de compressão quando da formação da fase expandida com nitrogênio, que poderiam resultar em flambagem junto à fina camada nitretada, levando a uma instabilidade geométrica desta camada superficial na proximidade dos poros existentes na superfície das amostras.

Palavras-chave: Nitretação por plasma, nitretação a baixa temperatura; aço inoxidável austenítico; AISI 316L; aço inoxidável sinterizado.

## ABSTRACT

In this work the influence of low-temperature plasma assisted nitriding on the surface porosity of sintered PIM 316L austenitic stainless steel was studied. A study of the treated layer growth kinetic and its effect on the porous surface was conducted by varying the nitriding temperature and time. Treatments were performed at temperatures of 350, 380, 410 and 440°C for a fixed time of 8h. For the 380°C temperature, treatment times of 4, 8 and 16 h were carried out. The experiments were performed using a gas mixture composed by 60% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> + 20% Ar, at a gas flow rate of 5.00 x 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (300 sccm) and a pressure of 6 Torr. The discharge was generated using a 5kW square-wave pulsed DC power supply operating at 4.2 kHz, applying a peak voltage of 700 V. The treated samples were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, and microhardness and roughness measurements. In order to quantify the surface porosity, the image analysis technique was used in micrographs obtained by scanning electron microscopy at two different times: before and after the nitriding treatment. The results indicate a reduction tendency of the surface porosity caused probably due to the formation of the expanded phase and/or to the backscattering and redeposition of sputtered metal atoms from the surface through the phenomenon of sputtering. It was also observed that the nitriding has led to a considerable increase of the surface hardness, by the nitrogen-expanded austenite formation, and that the higher the treatment temperature and time the higher is the obtained surface hardness. The results also show the formation of cracks in regions adjacent to the pores present at the surface. Such cracks would probably be due to the compressive stress verified from the nitrogen-expanded phase formation, which could result in buckling of the thin nitrided layer, leading to a geometric instability of this surface layer in the vicinity of the surface pores.

**Keywords:** plasma nitriding, low temperature nitriding, austenitic stainless steel, AISI 316L, sintered stainless steel.



## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA .....	16
<b>2. METALURGIA DO PÓ FERROSA E DE AÇOS INOXIDÁVEIS .....</b>	<b>17</b>
2.1 ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES POR METALURGIA DO PÓ .....	17
2.1.1 Conformação de pós .....	18
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	20
2.2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos – Principais aspectos revisados .....	21
2.3 NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	26
2.3.1 Aspectos Gerais da Descarga Elétrica .....	27
2.3.1.1 Regime de Descarga .....	27
2.3.1.2 Descarga Luminescente em Regime Anormal .....	29
2.3.1.3 Interação Plasma Superfície .....	31
2.3.2 Vantagens e Desvantagens do Processo de Nitretação Assistida por Plasma .....	32
2.3.3 Aspectos Metalúrgicos e Termodinâmicos das Camadas Nitretadas .....	33
2.3.3.1 Sistema Binário Ferro – Nitrogênio .....	33
2.3.3.2 Sistema Binário Cromo – Nitrogênio .....	35
2.3.4 Tecnologia da Nitretação por Plasma Aplicada em Engenharia de Superfície dos Aços Inoxidáveis Austeníticos .....	36
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PROCESSADO .....	43
3.2 O EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	44
3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS .....	46
3.3.1 Nitretação Assistida por Plasma .....	46

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	47
3.4.1 Caracterização da superfície nitretada.....	47
3.4.2 Análise microestrutural .....	49
3.4.3 Estudo da cinética do processo .....	50
3.4.4 Determinação das fases presentes no material.....	50
3.4.5 Determinação do endurecimento superficial .....	50
3.4.6 Determinação da massa, volume e densidade das amostras .....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO .....	52
4.1.1 Caracterização da superfície nitretada.....	52
4.1.1.1 <i>Diâmetro de Feret</i> .....	54
4.1.1.2 <i>Determinação da rugosidade</i> .....	56
4.1.1.3 <i>Análise microestrutural</i> .....	57
4.1.1.4 <i>Determinação das fases presentes no material</i> .....	60
4.1.1.5 <i>Determinação do endurecimento superficial</i> .....	63
4.1.1.6. <i>Determinação da massa, volume e densidade das amostras</i> .....	65
4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO .....	66
4.2.1 Caracterização da superfície nitretada.....	66
4.2.1.1 <i>Diâmetro de Feret</i> .....	67
4.2.1.2 <i>Determinação da rugosidade</i> .....	69
4.2.1.3 <i>Análise microestrutural</i> .....	70
4.2.1.4 <i>Determinação das fases presentes no material</i> .....	72
4.2.1.5 <i>Determinação do endurecimento superficial</i> .....	74
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Quatro etapas típicas do processo de moldagem de pós por injeção .....	19
Figura 2. Seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni, para relações Cr-Ni de (a) 1:1 e de (b) 2:1, em peso.....	25
Figura 3. Diagrama de Schaeffler (STAINLESS STEELS, ASM, Specialty Handbook, 1999). .....	26
Figura 4. Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descarga elétrica. ....	29
Figura 5. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente .....	30
Figura 6. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento .....	32
Figura 7. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N (ASM HANDBOOK, 1998). ....	34
Figura 8 Desenho esquemático do reator de plasma (Reproduzido de SCHEUER (2011)). ...	44
Figura 9. Esquema de uma amostra com indicações dos pontos onde foram realizadas imagens de MEV para análise de imagens e determinação da porosidade superficial (medidas em mm). .....	48
Figura 10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra exemplificando as medições de poros superficiais pelo método de diâmetro de Feret em uma das regiões. ....	49
Figura 11. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras antes e após a nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	53
Figura 12. Tabela e respectivo gráfico do percentual de redução do diâmetro de Feret em função da temperatura de nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. ....	55
Figura 13. Tabela e respectivo gráfico do aumento da rugosidade Ra (%) em função da temperatura de nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	56
Figura 14. Microestrutura da seção transversal das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas: (a) 350, (b) 380, (c) 410 e (d) 440°C. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. ....	58
Figura 15. Gráfico do logaritmo neperiano da espessura da camada tratada em função do inverso da temperatura absoluta (Arrhenius Plot). Tratamentos de nitretação realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	59
Figura 16. Evolução dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de tratamento estudadas (350, 380, 410 e 440°C), e para a amostra não tratada. Tratamentos realizados	

durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	60
Figura 17. Imagem ampliada da evolução dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de tratamento estudadas (350, 380, 410 e 440°C), e para a amostra não tratada. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 16.....	62
Figura 18. Tabela e respectivo gráfico da microdureza superficial das amostras do aço AISI 316L nitretadas por plasma nas diferentes condições de temperatura de tratamento estudadas. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. ....	64
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras antes e após a nitretação. Tratamentos realizados durante à temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	67
Figura 20. Tabela e respectivo gráfico do percentual de redução do diâmetro de Feret em função do tempo de nitretação. Tratamentos realizados durante à temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	68
Figura 21. Tabela e respectivo gráfico do aumento da rugosidade Ra (%) em função do tempo de nitretação. Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.....	69
Figura 22. Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas em diferentes tempos de tratamentos: (a) 4, (b) 8, (c) 16 horas. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V .....	71
Figura 23. Espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo. Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. ....	72
Figura 24. Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8 e 16 horas). Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. ....	73
Figura 25. Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento .....	74
Figura 26. Tabela e respectivo gráfico da microdureza superficial das amostras do aço AISI 316L nitretadas por .....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação da energia livre de ( $\Delta G$ ) para as temperaturas indicadas .....	36
Tabela 2. Composição química do pó de aço inoxidável AISI 316L (MAFRA, 1999). ....	43
Tabela 3. Valores das medidas da espessura da camada nitretada realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento .....	57
Tabela 4. Valores das medidas de indentação realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento. ....	65
Tabela 5. Valores das medidas de indentação realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência do tempo de tratamento. ....	65
Tabela 6. Valores das medidas de massa, volume e densidade realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento para o tempo fixo de 8 horas. ....	66
Tabela 7. Valores das medidas da espessura da camada nitretada realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência do tempo de tratamento. (Valores em $\mu\text{m}$ ). ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada
CrN	Nitreto de cromo
D <sub>N</sub>	Coeficiente de Difusão do Nitrogênio
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DECO	Descarga Elétrica de Cátodo Oco
DRX	Difração de Raios X
GDOS	<i>Glow Discharge Optical Spectrometry</i> (Espectrometria Óptica por Descargas Luminescentes)
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i> (Espectrometria de Emissão Óptica de Descargas Luminescentes)
HC	Estrutura Hexagonal Compacta
HK <sub>0.025</sub>	<i>Hardness Knoop</i> (Dureza escala Knoop com carga aplicada de 25 gramas força)
HV <sub>0.025</sub>	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza escala Vickers com carga aplicada de 25 gramas força)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Metalurgia do Pó
MIP	Moldagem por Injeção de Pós
NCr	Nitreto de Cromo
NPP	Nitretação por Plasma
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> (normal centímetro cúbico por minuto)
TCC	Estrutura Tetragonal de Corpo Centrado

$t_{\text{ON}}$	Tempo de pulso ligado da fonte
$t_{\text{ON+OFF}}$	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte
$V_{\text{pico}}$	Tensão de pico

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha'$ -Fe	Martensita
$\varepsilon$	Nitreto de ferro ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ )
$\gamma'$	Nitreto de ferro ( $\text{Fe}_4\text{N}$ )
Fe- $\alpha$	Ferrita
Fe- $\gamma$	Austenita
Fase S	Austenita expandida pelo nitrogênio
Fase $\gamma_{\text{N}}$	Austenita expandida pelo nitrogênio
Fase $\gamma_{\text{C}}$	Austenita expandida pelo carbono



## 1. INTRODUÇÃO

A fabricação de componentes de aço inoxidável constitui um importante e crescente segmento da indústria da metalurgia do pó (MP). O aço inoxidável foi o “carro chefe” da indústria da MP no início desse século, uma vez que a sua venda cresceu em torno de 40 % no ano de 2000, embora tenha crescido modestamente 3,7 % em 2005 (GARCIA *et al.*, 2007).

O emprego da metalurgia do pó na produção de peças de aço inoxidável permite a obtenção de componentes com geometrias complexas, além de apresentar outras vantagens, tais como elevada precisão dimensional, excelente acabamento final e melhoria das propriedades mecânicas entre outras (LINDSKOG, 2004; SANDBERG e JÖNSEN, 2003). Entretanto, a resistência à corrosão de componentes de aços inoxidáveis sinterizados é menor quando comparado ao material fundido ou forjado, sendo a porosidade residual aberta existente nas amostras sinterizadas, a principal responsável por esse comportamento (GARCÍA *et al.*, 2007). A excessiva presença de poros pode vir a expor o núcleo do material a ambientes corrosivos através do aumento da área superficial. Por conseguinte, pode ocorrer a corrosão em frestas com a formação de células de concentração de oxigênio no interior dos poros abertos, reduzindo a passividade da liga sinterizada (SOBRAL, 2001).

Componentes obtidos através da metalurgia do pó apresentam normalmente porosidade residual. A quantidade e o tamanho dos poros influem diretamente sobre as propriedades do sinterizado, sendo a porosidade normalmente um fenômeno indesejado especialmente para as aplicações estruturais (BORGIOI *et al.*, 2002). Como técnicas para a redução da porosidade superficial em aços sinterizados, a aplicação de tratamentos superficiais tais como a nitretação e a nitrocarbonetação assistidas por plasma tendem a promover um efeito de “fechamento” da porosidade superficial tendo como resultado a formação e crescimento da camada tratada (nitretada e/ou nitrocarbonetada) para dentro do volume de poros (ALVES NETO *et al.*, 2002) e (BORGES *et al.*, 2004).

Assim, o pós-processamento utilizando a tecnologia assistida por plasma de materiais sinterizados pode constituir uma ferramenta adicional para se obter a densificação de poros superficiais em materiais metálicos. Através da variação dos parâmetros desse processo, como temperatura e tempo é possível a obtenção de camadas superficiais modificadas com diferentes espessuras e diversificadas morfologias.

Considerando o exposto acima, foi proposto neste trabalho, verificar a viabilidade de se densificar poros superficiais presentes em amostras de aço AISI 316L sinterizadas em plasma produzidas por moldagem por injeção de pós (MIP), através da nitretação por plasma

em baixas temperaturas, buscando-se relacionar a cinética de nitretação à variação dos tamanhos dos poros presentes na superfície nitretada.

## 1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a influência das condições do tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura sobre a densificação de poros superficiais de amostras do aço inoxidável austenítico AISI 316L, obtido através de moldagem por injeção, sem perda da resistência à corrosão. Para esse propósito, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Estudo da influência da temperatura de nitretação por plasma sobre a evolução das fases cristalinas, dureza superficial, microestrutura e, principalmente, sobre a cinética de crescimento da camada tratada e sua relação com a porosidade superficial do material; e,
- Estudo da influência do tempo de nitretação por plasma sobre a evolução das fases cristalinas, dureza superficial, microestrutura e, principalmente, sobre a cinética de crescimento da camada tratada e da sua relação com a redução da porosidade superficial do material.

Para a realização dos objetivos propostos, o presente trabalho foi subdividido nos seguintes tópicos:

Na seção 1 tem-se a introdução do assunto aqui abordado e os objetivos da pesquisa;

Na seção 2 é apresentada uma revisão bibliográfica descrevendo os assuntos tratados neste trabalho, apresentando os seguintes temas: metalurgia do pó ferrosa e de aços inoxidáveis, aços inoxidáveis e nitretação assistida por plasma;

Na seção 3 são descritos os materiais e métodos empregados para a realização do estudo, sendo apresentados: a caracterização do material processado, o detalhamento do equipamento de nitretação por plasma usado para o tratamento das amostras, os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos e para a caracterização das amostras tratadas;

Na seção 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos;

Na seção 5 são abordadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros; e,

Finalizando a dissertação, são apresentadas as referências bibliográficas.

## 2. METALURGIA DO PÓ FERROSA E DE AÇOS INOXIDÁVEIS

A metalurgia do pó ferrosa é uma técnica de fabricação usada para transformar pós-metálicos em peças ou componentes acabados através do tratamento de sinterização, normalmente no estado sólido. Essa tecnologia possibilita a obtenção de produtos em sua forma final (com estreita tolerância dimensional), reduzindo os custos associados à sua fabricação, em função da minimização do desperdício de material e do menor consumo de energia. Esse processo de fabricação é especialmente indicado para a produção de peças de pequeno porte em grandes séries, sendo que de modo geral, quanto maior for a complexidade geométrica do componente, tanto mais econômico se torna o processo de fabricação via MP, uma vez que, geometrias complexas tendem a aumentar o custo de produção dos métodos convencionais de fabricação (ASM HANDBOOK, 1998).

### 2.1 ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES POR METALURGIA DO PÓ

As etapas básicas do processamento para obtenção de produtos por metalurgia do pó são:

- Obtenção dos pós;
- Mistura dos pós;
- Conformação dos pós; e,
- Sinterização do compactado.

Normalmente após a sinterização os componentes já se encontram com as características finais desejadas para a sua utilização. No entanto, dependendo das propriedades e tolerâncias requeridas, estes podem ainda ser submetidos a processamentos posteriores à sinterização, tais como forjamento, calibração ou tratamentos térmicos e/ou termoquímicos (têmpera, ferroxidação, cementação, nitretação e carbonitretação). A seguir as etapas são brevemente descritas.

A obtenção de pós-metálicos pode ser realizada por vários processos (moagem, atomização e redução). A escolha do processo está condicionada às possibilidades em transformar um dado material inicial com determinadas propriedades mecânicas, físicas e químicas, no produto final desejado (ASM HANDBOOK, 1998). No caso de pós ligados,

como no caso de aços inoxidáveis, a técnica de atomização em gás inerte com posterior recozimento sob atmosfera de hidrogênio tem sido amplamente empregada por garantir homogeneidade química e alta compressibilidade (Hale, 1998).

A mistura adequada dos pós é essencial para obtenção das propriedades mecânicas desejadas após a sinterização. Uma mistura uniforme proporciona uma microestrutura homogênea e consequentemente uma peça com propriedades homogêneas. É adicionado aos elementos da liga, um lubrificante, com a função de diminuir o atrito entre partículas da mistura e também das partículas com a parede do molde durante a fase de compactação. (THÜMLER e OBERACKER, 1993).

### 2.1.1 Conformação de pós

A etapa de conformação de pós pode ser realizada via compactação ou moldagem, sendo responsável por dar forma ao volume de pó. Nesta fase o componente é obtido respeitando-se as proporções das dimensões da peça e com resistência mecânica suficiente para que esta não perca sua identidade durante o manuseio. A etapa de compactação de pós-metálicos é de fundamental importância dentro do processo como um todo, pois nela se obtém pré-densificação do componente. Esta etapa é realizada com a aplicação de carga mecânica em matrizes rígidas. Os processos usualmente empregados são: compactação unidirecional (de simples ou dupla ação) ou compactação isostática, podendo ser a frio ou a quente (THÜMLER e OBERACKER, 1993).

Por outro lado, a injeção de pós-metálicos (de interesse nesse trabalho) vem se tornando um processo altamente atrativo por aliar versatilidade, elevada produtividade e alta reprodutividade (ZAUNER, 2006). Atualmente, a indústria mundial de moldagem por injeção de pós (*Powder Injection Molding - PIM*), investe milhões de dólares em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias e produtos. O imenso campo de aplicação destes materiais nas diversas áreas, e as necessidades da vida moderna, tem conduzido a inúmeras inovações tecnológicas e mantido uma necessidade crescente do desenvolvimento de novos materiais sinterizados (LOH *et al.*, 2001; GONÇALVES, 2001).

A fabricação de microcomponentes de aços inoxidáveis austeníticos por moldagem por injeção tem aumentado rapidamente nos últimos anos 15 anos, devido às crescentes exigências de várias aplicações, tais como sensores, biomateriais (implantes) e dispositivos médicos e de energia (QUINARD, 2011; HUNG *et al.* 2012; LIN *et al.* 2012). Micro peças de

aços inoxidáveis com elevada manutenção de forma, utilizando novas técnicas, empregando a metalurgia do pó por moldagem por injeção tem sido realizadas, objetivando alcançar baixos custos de fabricação (IMBABY, 2008).

As quatro etapas típicas do processo de MIP, segundo Oliveira *et al.*, (2004), são mostradas na Figura 1, sendo classificadas em: mistura, moldagem por injeção, extração de aglutinante (“*debinding*”) e sinterização.

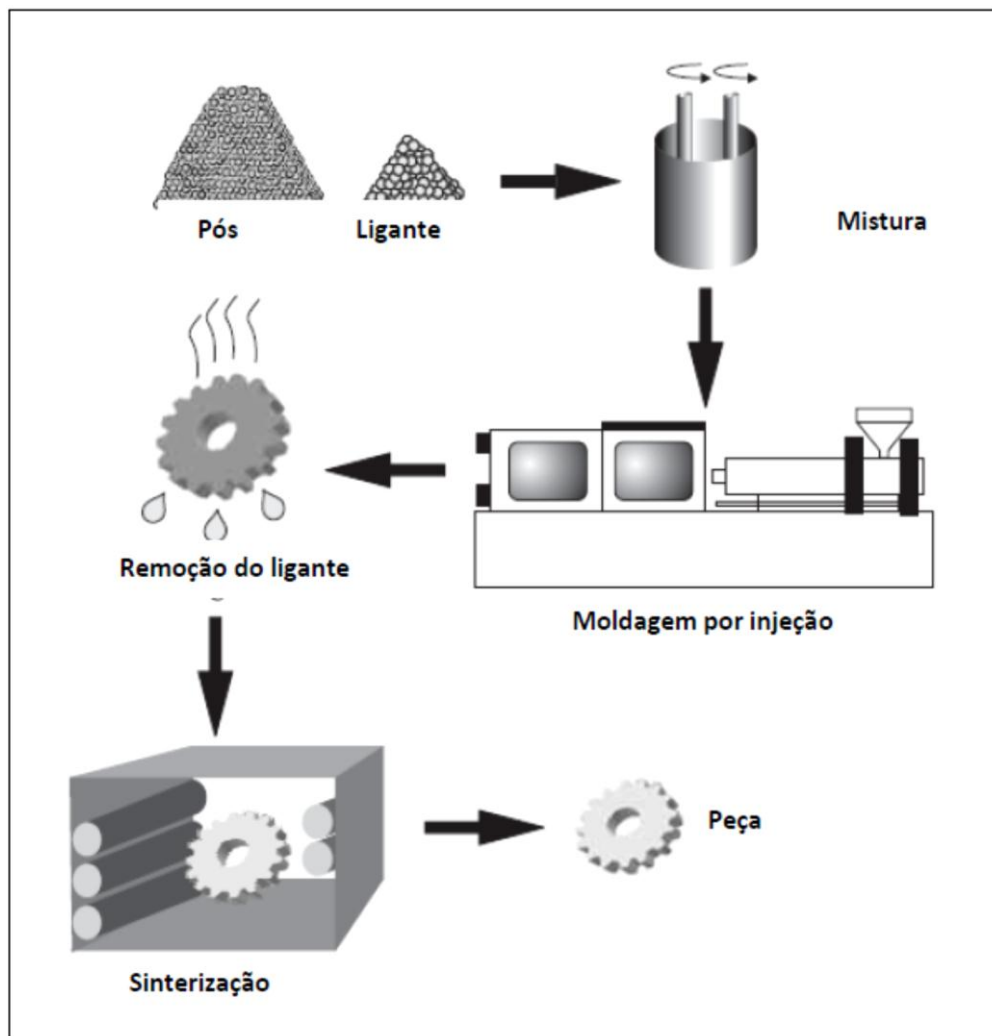


Figura 1. Quatro etapas típicas do processo de moldagem de pó por injeção (adaptado de Oliveira, R. V. B. (1994)).

Inicialmente, uma formulação adequada de ligante é misturada com pó metálico (ou cerâmico), sendo a mistura, posteriormente, granulada em tamanho adequado, tendo em vista o processo de moldagem por injeção. Durante a moldagem, a peça adquire a forma requerida através da aplicação de pressão e calor. Isso é realizado aquecendo-se a matéria-prima a uma temperatura suficientemente alta de modo que esta possa fluir, assim como também

suficientemente baixa, de modo que não ocorra a degradação do ligante. A peça moldada, em seguida, é submetida à etapa de “*debinding*” onde o ligante é extraído por processo químico e térmico. Após a etapa de extração do ligante a peça é sinterizada (ASM HANDBOOK, 1998; LOH *et. al.*, 2001). O “*debinding*” consiste na remoção térmica do ligante utilizado. Deve-se destacar como grande vantagem destes processos o fato que o material conformado por MIP sofre encolhimento isotrópico durante o “*debinding*”, o que garante a reprodutibilidade da produção seriada e a manutenção das relações das dimensões de cada componente.

A sinterização por sua vez é a etapa na qual a peça a verde é consolidada definitivamente através do transporte de massa, ativado termicamente no estado sólido promovendo continuidade física de matéria junto às partículas do pó em contato uma com as outras, alcançando praticamente a densificação total, atribuindo a peça sua resistência mecânica final. (THÜMLER E OBERACKER, 1993).

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas a base de Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni que devem conter um teor mínimo de 10,5% de cromo em peso retido em solução sólida, condição esta necessária para conferir resistência à corrosão em ambientes quimicamente agressivos. Esses aços atingem suas propriedades de inoxidabilidade através da formação de um filme fino e aderente de óxido de cromo (LIPPOLD, 2005). Essa camada de óxido surge espontaneamente quando o material é exposto ao oxigênio e se autorregenera quando retirada mecânica e/ou quimicamente, mantendo-se assegurada a sua resistência à corrosão do aço (WASHKO e AGGEN, 1993).

Os aços inoxidáveis foram descobertos por acaso. Em 1912 o inglês Harry Brearly, estudando uma liga de Fe-12,8 % Cr justamente quando tentava fazer algumas observações metalográficas verificou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes utilizados na época para revelação metalográfica (BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION). Um ano mais tarde na Alemanha, Eduard Maurer estudando uma liga à base de Fe-Cr que continha cerca de 8% de Ni observou que a liga resistiu vários meses a vapores agressivos do laboratório no qual trabalhava. Os aços descobertos por eles, atualmente, compõem a família dos ferríticos e austeníticos, respectivamente (WASHKO e AGGEN, 1992).

Desde a descoberta, os aços inoxidáveis evoluíram muito, principalmente em função da indústria petrolífera, aeronáutica e de criogenia. Seus diferentes campos de aplicação

devem-se ao fato do material apresentar uma ampla gama de características, as quais são ditadas em função da sua microestrutura (LO *et al.*, 2009).

Os aços inoxidáveis são classificados quanto ao seu processo de obtenção, em aços inoxidáveis conformados (fornecidos em chapas, barras, perfis ou forjados) e aços inoxidáveis fundidos (fornecidos como peças fundidas) e quanto à microestrutura em ferríticos, martensíticos e austeníticos. Além desses três tipos principais existem também os aços inoxidáveis duplex e os endurecíveis por precipitação (LIPPOLD, 2005).

Como neste trabalho como serão usadas amostras de aço AISI 316L, uma descrição da família de aços inoxidáveis austeníticos é apresentada.

### 2.2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos – Principais aspectos revisados

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas à base do sistema Fe-Cr-Ni, apresentando estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) estável a temperatura ambiente, a qual é obtida em função da adição, em sua composição, de elementos estabilizadores da fase austenítica, tais como níquel, manganês e nitrogênio (KRAUSS, 1990). Essa família de aços apresenta, normalmente, valores percentuais de 16 a 25 % Cr, 8 a 20 % Ni e 1 a 2 % Mn, além do C. O teor de carbono dos aços inoxidáveis austeníticos é geralmente inferior a 0,08 %, sendo que a designação L indica quantidades menores que 0,04 % (LIPPOLD, 2005). A baixa concentração de carbono tem o objetivo de evitar a formação de carbonetos de cromo, que resulta na diminuição do teor de cromo em solução sólida na austenita, e consequentemente na diminuição de sua resistência à corrosão, fenômeno este conhecido como sensitização (LO *et al.*, 2009). Elementos formadores de carbonetos, tais como nióbio e titânio, são frequentemente adicionados à composição dos aços inoxidáveis austeníticos, com o objetivo de prevenir a formação de carbonetos de cromo, resultando nos chamados aços estabilizados ao Nb ou Ti, respectivamente.

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em função da sua excelente resistência à corrosão em diversos meios em função de suas propriedades como boa ductilidade, fácil conformabilidade e elevada tenacidade (WASHKO e AGGEN, 1992). Entretanto, uma limitação dessa categoria de aço inoxidável é a sua baixa dureza e consequentemente sua baixa resistência ao desgaste (LO *et al.*, 2009).

Devido à baixa resistência ao desgaste destas ligas, o seu potencial para algumas aplicações é limitado. Por esta razão, o processo de endurecimento superficial dos aços

inoxidáveis austeníticos, com o objetivo de melhorar a dureza e sua resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão, é de grande interesse na área de engenharia de superfícies. Entre os processos empregados para esse fim, àqueles que utilizam a tecnologia assistida por plasma têm apresentado excelentes resultados, sendo a nitretação a baixa temperatura o mais utilizado (LEPIENSKI *et al.*, 2008; ASGARI *et al.*, 2011).

Muitas pesquisas foram realizadas nestes últimos anos, abordando a obtenção de aços inoxidáveis austeníticos obtidos por moldagem por injeção de pós, podendo citar os trabalhos de (JI *et al.*, 2001; KAMEO *et al.*, 2006; GÜLSOY e GERMAN, 2008; CUI *et al.*, 2008; KANCHONOMAI *et al.*, 2009; MANONUKUL *et al.*, 2010; MENG *et al.*, 2010; SOTOMAYOR *et al.*, 2011; KONG *et al.*, 2011; RAZA *et al.*, 2012), cujos principais aspectos são descritos a seguir.

Com objetivo de melhorar a densidade, JI *et al.* (2001) realizou um estudo objetivando a melhoria da densidade do aço austenítico AISI 316L com o emprego do método Taguchi. Este método consiste em melhorar as características de um processo ou produto através da identificação e ajuste de seus fatores controláveis. Assim quatro parâmetros do processo de sinterização por moldagem por injeção como temperatura, tempo, taxa de aquecimento e atmosfera foram estudados. Uma densidade final de 96,14 % foi obtida, utilizando temperatura de 1250 °C, taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, tempo de sinterização de 90 minutos e atmosfera a vácuo.

Um estudo do comportamento da resistência ao desgaste realizado por Kameo *et al.* (2006) comparou os aços AISI 316L sinterizados obtidos por moldagem por injeção com o aço martensítico endurecível por precipitação 17-4 PH sinterizado também obtido por moldagem por injeção. Verificou-se que o aço martensítico apresentou melhor resistência ao desgaste quando comparado ao austenítico.

O trabalho apresentado por Gülsoy (2008) mostra que a micro-porosidade do aço austenítico AISI 316L pode ser controlada através de “*space holder*” na moldagem por injeção com a utilização de pó de polímero PMMA (Polimetilmetacrilato). Este tipo de estrutura microporosa pode ter diversas aplicações como dissipadores de calor, implantes biomédicos, filtros e etc.

Cui *et al.* (2008) realizou um estudo para obtenção do aço inoxidável austenítico de alto nitrogênio e sem níquel (Fe-17%Cr-11%Mn-3%Mo-N), aço reconhecido mundialmente por resolver o problema de alergia ao níquel em seres humanos, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas. O autor utilizou o pó deste aço, com tamanho de partícula médio de 17,4 µm, atomizado a gás, produzindo amostras por moldagem por injeção, acompanhada de



nitretação sólida, seguida por solubilização e têmpera em água. O aço obtido nesse processo apresentou teor de N mínimo de 0,78 % em peso, limite de resistência e dureza maiores que as do aço AISI 316L.

O comportamento de desgaste do aço inoxidável AISI 316L obtido por moldagem por injeção de pós foi estudado por Kanchanomai *et al.* (2009) usando um aparelho de pino-sobre-disco sob condições de deslizamento a seco. Os pinos de aço inoxidável AISI 316L foram obtidos por moldagem por injeção, enquanto os discos de mesmo material foram forjados.

Este trabalho foi realizado por Manonukul *et al.* (2010) e teve como objetivo estudar o efeito da substituição do pó de metal pelo pó detentor de espaço “*space holder*”, nos metais esponjosos obtidos pela técnica de moldagem por injeção. Os metais porosos tem uma elevada relação entre peso e resistência mecânica e podem ser produzidos por diversos métodos. A metalurgia do pó utiliza um pó espaçador “*space holder*” denominado PMMA. Neste trabalho a fração de volume do PMMA variou de 0 a 50% para substituir a fração de volume de metal enquanto a fração de volume do ligante foi mantida constante. Os resultados mostraram que quanto mais PMMA é adicionado, a mistura do pó de metal, (ligante e PMMA) torna-se mais úmida, menos viscosa aumentando a dificuldade de misturar e injetar. Além disso, passa a existir dois fatores responsáveis pela redução de volume do produto final durante a sinterização, um é a característica do próprio processo de sinterização e o outro a estrutura esponjosa do metal quando o pó “*space holder*” é removido, ou seja, a fração de volume do PMMA. Todos os resultados podem ser divididos em duas regiões distintas a primeira de (0 -35 % de PMMA) e a segunda de (35 - 50 % PMMA). Na primeira região ao aumentar a fração de volume de PMMA, a densidade, as propriedades mecânicas e a porosidade por área do sinterizado diminuem, enquanto na segunda região ao aumentar a fração de volume do PMMA ocorre o inverso, como o aumento da densidade, melhoria das propriedades mecânicas e da porosidade por área.

Meng *et al.* (2010) apresenta neste trabalho o comportamento tribológico do aço inoxidável AISI 316L sinterizado obtido por moldagem por injeção de micro-poros. O comportamento tribológico foi investigado deste aço foi investigado pelo deslizamento contra o aço AISI 52100 em baixas cargas utilizando um tribometro bola-disco. Os resultados mostraram que o mecanismo de desgaste do aço inoxidável tem significativa dependência da microestrutura influenciada pela atmosfera de sinterização. Os coeficientes de atrito e as taxas de desgaste do aço inoxidável 316L sinterizados em vácuo foram menores quando comparados com aqueles sinterizados em hidrogênio devido a formação da fase carbonetos na matriz.

Em um trabalho de Sotomayor *et al.* (2011) de moldagem por injeção de pós, foi utilizado como matéria-prima pós pré-misturados em proporções iguais em volume dos aços 316L e 430L atomizados a gás, a fim de obter o aço inoxidável duplex 430L. Foi empregado neste processo um ligante de alta densidade constituído de polietileno e parafina, ambos também na mesma proporção. As cargas de matéria-prima foram de 50, 65, 68 e 70% em volume e misturadas ao ligante à temperatura de 170 graus. A caracterização reológica de matérias-primas permitiu estabelecer diferentes parâmetros reológicos como índice de fluxo de potência ( $n$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ), com objetivo de determinar nas cargas estudadas, o percentual de matéria-prima da mistura mais adequado para o processo de moldagem por injeção.

Ensaio de moldagem por microinjeção utilizando matéria-prima constituída de misturas de aços inoxidáveis e diferentes ligantes poliméricos termoplásticos a fim de atender a uma crescente demanda de micropeças tem sido estudado por Kong *et al.* (2012).

Raza *et al.* (2012) apresentou os resultados do comportamento à corrosão do aço inoxidável 316L obtido por sinterização a vácuo e moldado por injeção de pós. As matérias-primas compostas pelo pó de metal e o ligante plástico foram preparadas e suas viscosidades medidas. As amostras a verde foram injetadas e o ligante foi removido. Estas amostras foram então sinterizadas a 1325 °C com taxas de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min por 2 h, em seguida resfriadas nas mesmas taxas. As respostas à corrosão das amostras sinterizadas foram realizadas pelo método de menor peso em solução de Ringer com pH de 7,4 por 15 dias. As amostras sinterizadas com taxa de resfriamento de 10 °C/min apresentaram propriedades mecânicas maiores e melhor resistência à corrosão passiva de óxido de cromo resultando em melhoria da resistência à corrosão.

#### 2.2.1.1 Sistema Ternário Ferro – Cromo – Níquel

Na Figura 2 são apresentadas duas seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni para as relações Cr:Ni de 1:1 e de 2:1 (Figuras 2a e 2b, respectivamente), reproduzido de Brunatto (2000). Da análise destes diagramas pode-se constatar o prevalecimento da fase austenítica ( $\gamma$ ) para a maioria das composições, como a principal fase sólida neste sistema. As linhas tracejadas indicam incerteza nas posições das respectivas linhas que separam os diferentes campos de fases. Neste caso, a ocorrência da fase ( $\gamma$ ) para ligas ricas em cromo e níquel. Cabe lembrar ainda que, de forma isolada, o cromo tende a estabilizar a ferrita à medida que se

difunde no ferro, uma vez que é um elemento de liga alfacíneo. O níquel, por sua vez, atua no sentido de estabilizar a austenita já que é um forte elemento de liga gamação. Este fato pode ser observado comparando-se os dois gráficos da Figura 2. Note-se que com o aumento da relação Cr:Ni passando de 1:1 para 2:1, o campo ferrítico ( $\alpha$ ) é aumentado (Figura 2b). Por outro lado, quando a quantidade de níquel aumenta o campo austenítico ( $\gamma$ ) é ampliado (Figura 2a).

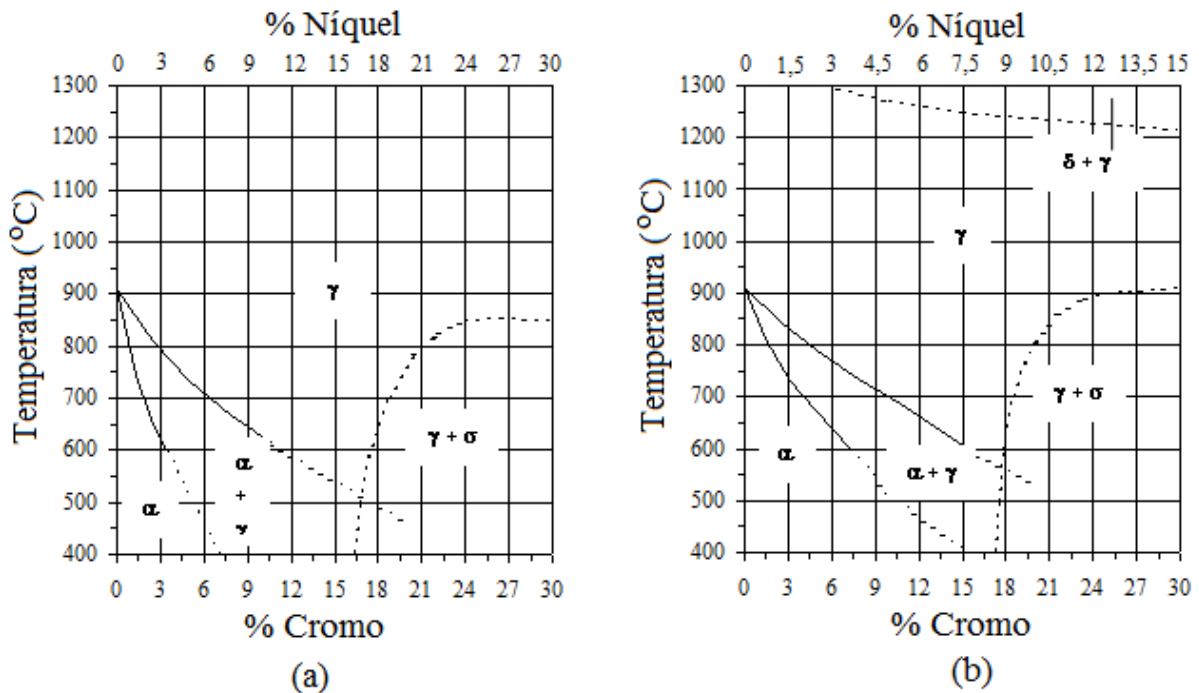


Figura 2. Seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni, para relações Cr-Ni de (a) 1:1 e de (b) 2:1, em peso. (Reproduzido de Brunatto (2000), depois de Folkhard (1988)).

Na Figura 3 é apresentado o diagrama constitucional de Schaeffler, conhecido como mapa dos aços inoxidáveis, onde são plotados o cromo e o níquel equivalente sobre eixos das abcissas e das ordenadas respectivamente. Este diagrama é de grande importância, pois relaciona a composição química e a microestrutura do aço (MARIAPPAN *et al.*, 2009). Apesar deste diagrama ser desenvolvido, em condições fora do equilíbrio, primeiramente para aços inoxidáveis soldados, ele é muito usado para ilustrar o potencial ferritizante e austenitizante dos elementos e determinar a constituição dos aços inoxidáveis. Assim, considerando a composição química do aço usado no presente trabalho, foram calculados, o cromo e o níquel equivalente, e plotados no diagrama da Figura 3, confirmando que a estrutura esperada para o aço estudado é austenítica (observe a seta indicativa no diagrama).

Valores calculados para o cromo e níquel equivalentes:

$$Cr_{eq} = 16,32 + 2,08 + 1,55 \cdot 0,56 = 19,3$$

$$Ni_{eq} = 12,08 + 30 \cdot 0,025 + 0,5 \cdot 0,18 = 13,73$$

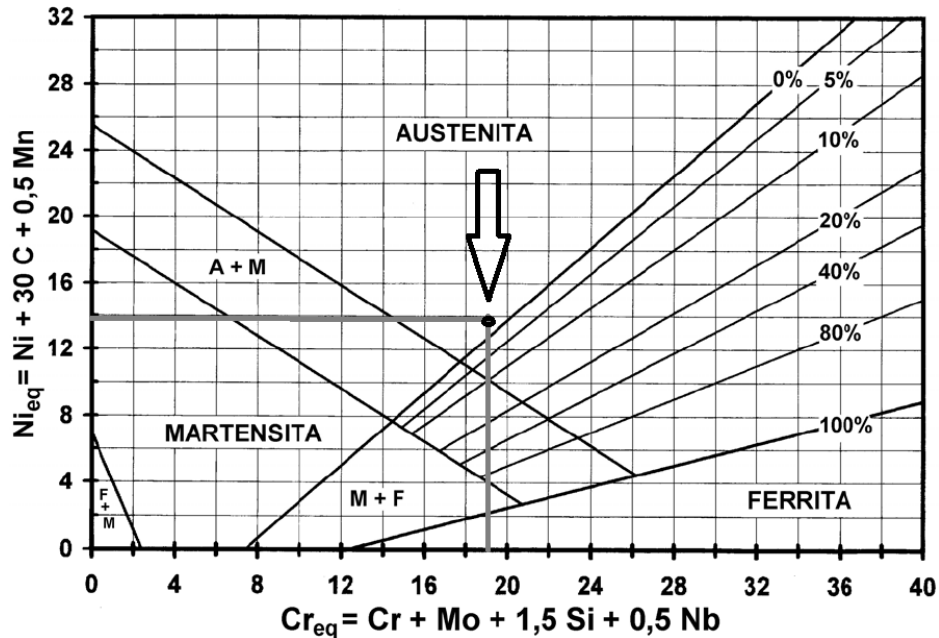


Figura 3. Diagrama de Schaeffler (STAINLESS STEELS, ASM, Specialty Handbook, 1999).

### 2.3 NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

O processo de nitretação assistida por plasma foi patenteado por Egan, em 1931, nos EUA e, em 1932, na Alemanha por Berghaus, mas a sua utilização comercial teve início somente em 1960 (KURNEY, 1986). Este processo constitui um tratamento termo-físico-químico no qual o nitrogênio é introduzido na superfície dos substratos metálicos com o objetivo de obter o seu endurecimento superficial (KRAUSS, 1990). Essa técnica é empregada, também, com o propósito de aumentar-se a resistência ao desgaste, fadiga, corrosão (em alguns casos), e melhora da resistência superficial ao calor até temperaturas correspondentes as da nitretação (CHIAVERINI, 1979).

Em função do potencial do emprego da técnica de nitretação por plasma, na otimização das propriedades de superfície de materiais de engenharia, esta tem sido largamente utilizada em meio industrial, tais como indústrias automobilísticas, químicas, biomédicas, alimentícias e nucleares (KAESTNER, 2008; MOSKALIOVIENE, 2011). Por essa razão, o estudo da sua aplicação sobre os mais variados tipos de materiais de engenharia, tem despertado interesse de pesquisadores junto ao meio acadêmico.

Tendo em vista o propósito deste trabalho, nos tópicos seguintes são apresentados os aspectos gerais da descarga elétrica, assim como a descrição dos aspectos metalúrgicos e termodinâmicos das camadas nitretadas, e um breve relato da aplicação das técnicas assistidas por plasma em engenharia de superfície.

### 2.3.1 Aspectos Gerais da Descarga Elétrica

Uma descarga elétrica é produzida quando se aplica uma diferença de potencial da ordem de 500 V em um gás a uma pressão suficientemente baixa (geralmente  $< 10$  Torr). O fenômeno é possível porque em qualquer massa de gás existem íons e elétrons livres que podem ser acelerados por meio da aplicação de um campo elétrico. As colisões entre elétrons suficientemente acelerados e átomos do gás resultam na produção de mais íons e elétrons, promovendo a ionização deste. Assim, um gás não condutor é convertido em um gás ionizado (CHAPMAN, 1980). A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. Para pressões baixas, a descarga gerada possui um brilho de pequena intensidade que é característico do material do cátodo (geralmente aço) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, esse brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do cátodo (ALVES Jr, 2001).

#### 2.3.1.1 Regime de Descarga

Na Figura 4 são apresentados os diversos regimes de descarga, que podem ser gerados variando-se a relação entre tensão e corrente entre eletrodos situados em um meio gasoso. Pode-se observar que através da aplicação inicial de uma diferença de potencial elétrico (DDP), origina-se uma corrente. Isto ocorre em função da existência de uma pequena quantidade de elétrons e íons, que, geralmente, são resultantes de colisões entre as espécies neutras do gás ou da incidência de radiação cósmica (CHAPMAN, 1980). Aumentando-se a DDP, o processo de ionização ganha importância, a corrente aumenta e a tensão cai. Uma maior quantidade de espécies carregadas passa a ser produzida pelo bombardeamento dos eletrodos (emissão de elétrons secundários), resultando no aumento do número de colisões com as espécies neutras do gás. Considerando que mais cargas são criadas, a corrente passa a crescer, porém a voltagem fica limitada pela impedância de saída da fonte de potência Brunatto (2000), constituindo essa região a descarga Townsend. A descarga tende a se tornar

autossustentada pela repetição sucessiva do mecanismo, onde os íons são acelerados em direção ao cátodo, arrancando elétrons secundários e estes produzindo mais íons. Isto ocorre quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons perdidos nas paredes do sistema e no ânodo. Neste caso, o gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente cresce abruptamente. Mesmo com o aumento da potência aplicada, a tensão da descarga permanece constante. Este fato caracteriza a obtenção do regime de descarga luminescente normal. Um incremento adicional de potência faz com que a descarga envolva totalmente a superfície do cátodo. Quando isto ocorre, o aumento da tensão aplicada resulta em um incremento na corrente, o que caracteriza o regime de descarga luminescente anormal. Por fim, quando o cátodo não é resfriado e a densidade de corrente atinge cerca de  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , o bombardeamento pelas espécies do plasma aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. A impedância de saída da fonte de potência limita a tensão e forma-se uma descarga de baixa voltagem e alta corrente, caracterizando o regime de arco (CHAPMAN, 1980).

De acordo com Brunatto (2000), dos regimes de descarga apresentados na Figura 4 são de especial interesse para tratamentos de superfície os regimes anormal e o de arco. O regime de descarga anormal é o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para se realizar tratamentos uniformes. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior densidade do plasma e no adequado controle da corrente. O regime de arco deve ser evitado por causar desestabilização na corrente elétrica. Geralmente as amostras (componentes) a ser tratadas são dispostas no cátodo.

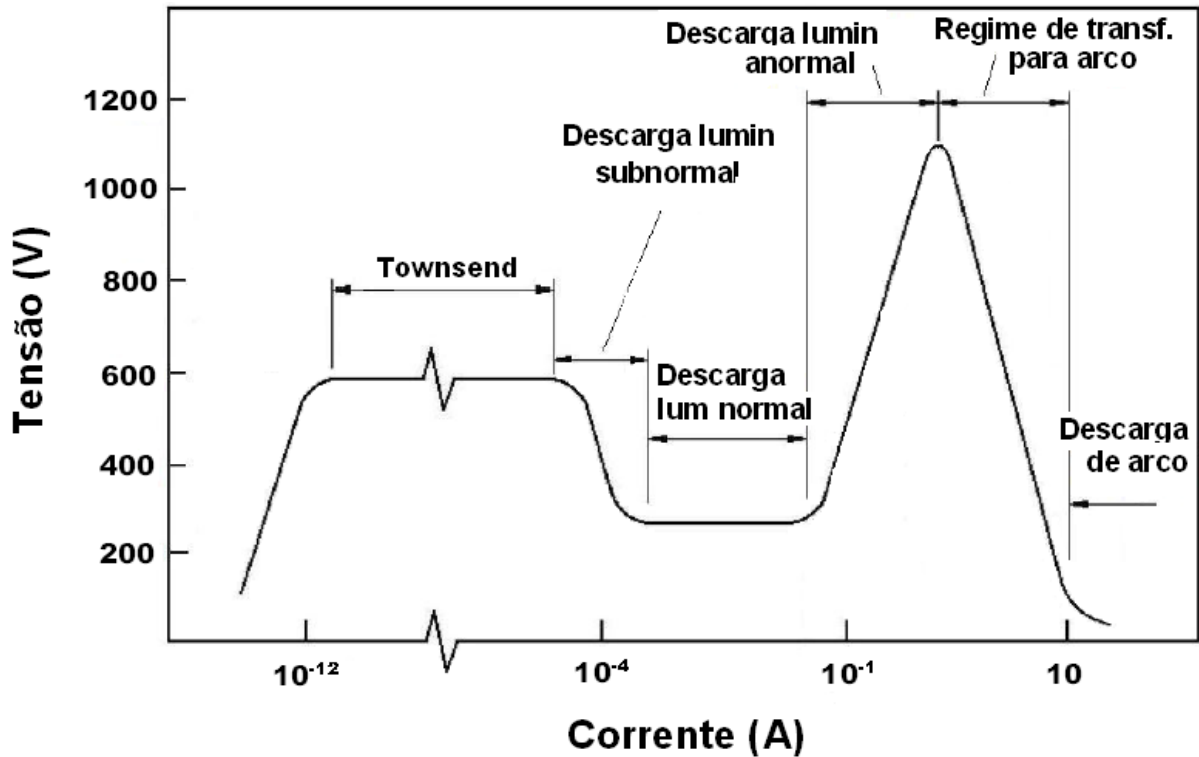


Figura 4. Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descarga elétrica. (Adaptado de BORCZ (2008), depois de JONES (1975)).

#### 2.3.1.2 Descarga Luminescente em Regime Anormal

Segundo Chapmann (1980), a descarga no regime anormal, a descarga apresenta três regiões distintas: bainha catódica, região luminescente e bainha anódica. Neste caso o cátodo é polarizado negativamente enquanto que o ânodo permanece aterrado. A distinção entre as regiões deve-se à distribuição de potencial apresentado na (Figura 5), que tem por consequência diferenças na luminescência de cada região.

Conforme apresentado esquematicamente na Figura 5, a região luminescente é caracterizada por apresentar campo elétrico nulo e potencial positivo, o potencial do plasma ( $V_p$ ). Elétrons secundários provenientes do cátodo e acelerados na bainha catódica colidem com átomos do gás nesta região, produzindo ionização e excitação. A relaxação de átomos excitados leva à luminescência do plasma e a ionização cria novos elétrons e íons tendo-se assim a manutenção da descarga. O potencial positivo dessa região é gerado pelo aumento da densidade de íons positivos, produzidos por um autoajuste do plasma evitando que a descarga se apague.

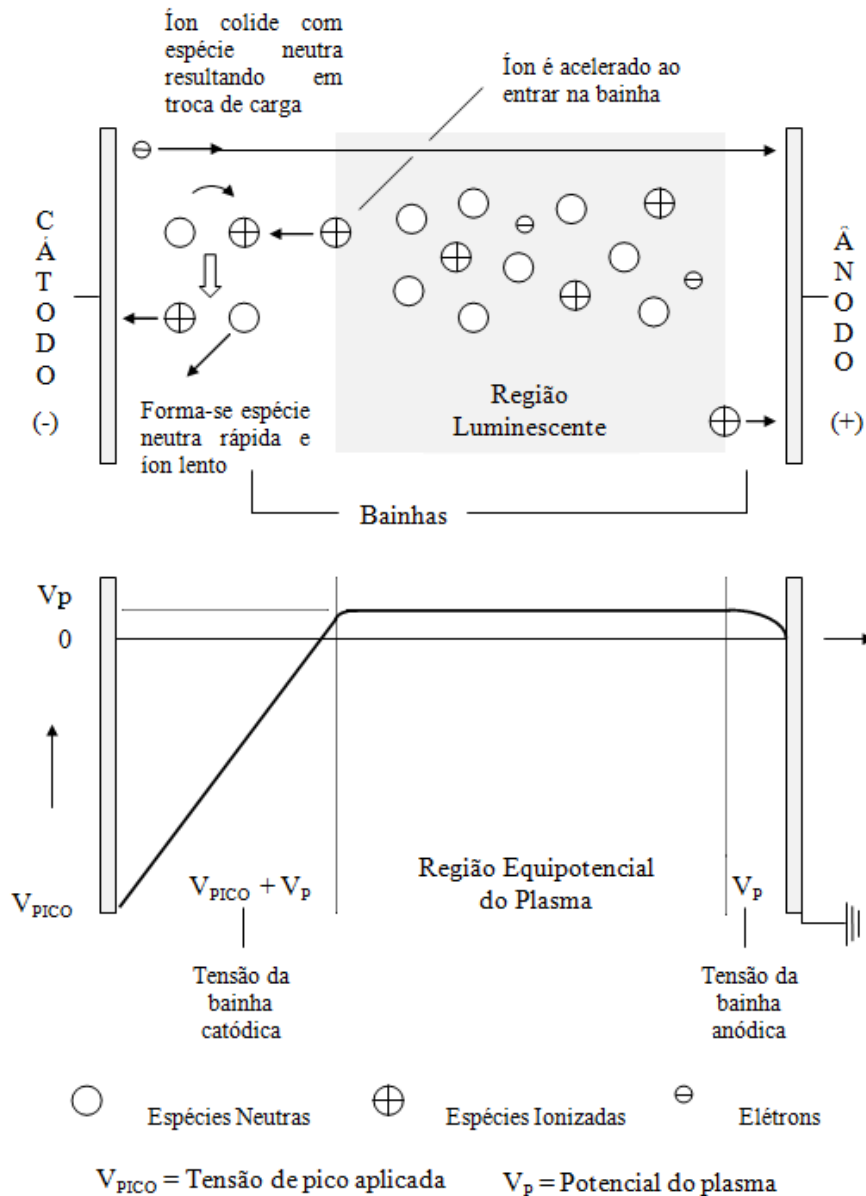


Figura 5. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (adaptado de Brunatto, (2000) depois de Chapman (1980)).

A bainha anódica apresenta um campo elétrico de baixa intensidade. Este campo elétrico é capaz de manter uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial e assim possibilitar a existência da descarga. Somente os elétrons de maior energia conseguem vencer a barreira energética relativa a esta bainha e alcançar o ânodo. Além disso, os campos elétricos presentes em ambas as bainhas possibilitam que íons sejam acelerados em direção a ambos os eletrodos. Estes campos elétricos repelem os elétrons, os quais se mantêm dentro da região equipotencial.

O forte campo elétrico formado na região da bainha catódica é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas aceleradas em direção à



região equipotencial e as positivas na direção do cátodo. Os íons produzidos na região luminescente que atingem a fronteira da bainha catódica são acelerados em direção ao cátodo, provocando o bombardeamento iônico sobre o mesmo. Íons acelerados podem se chocar com moléculas ou átomos neutros provocando a troca de carga entre as espécies e/ou mudanças de energia cinética e potencial destas. O processo de colisão dominante, segundo Chapman (1980) é ditado pela reação de transferência de carga simétrica: a bainha catódica o íon rápido ( ${}_aX_r^+$ ) pode colidir com um átomo ou molécula neutra do gás ( ${}_bX_l^0$ ) que não sofre os efeitos do campo elétrico, sendo, provavelmente, lento. Nesta colisão o íon rouba um elétron da partícula neutra (troca de carga simétrica), formando-se então um novo íon ( ${}_bX_l^+$ ) pouco energético (lento). Este íon é então acelerado a partir do ponto onde ocorreu a colisão. O íon que perdeu carga (recebeu um elétron) e passou a ser átomo neutro ( ${}_aX_r^0$ ) segue como partícula neutra rápida. O equação (1) ilustra a troca de carga simétrica, acima explicada.



### 2.3.1.3 Interação Plasma Superfície

A interação dos íons e demais espécies com as superfícies catódicas têm um efeito significativo nos resultados do tratamento. A importância de cada fenômeno, na propriedade final da peça tratada, depende dos parâmetros utilizados no plasma. Na Figura 6 são apresentadas as possíveis modificações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

Para as condições típicas de descarga luminescente, as seguintes interações podem ocorrer: ejeção de elétrons secundários; reflexão de espécies energéticas, tais como: íons e partículas neutras; desprendimento de espécies adsorvidas à superfície; pulverização catódica (*sputtering*) de átomos da superfície; redeposição de espécies que sofreram “*sputtering*” e consequente aceleração de volta à superfície. Abaixo da superfície pode ocorrer implantação das partículas que se chocam com a superfície e colisões em cascata que causam deslocamentos dos átomos na rede. No tratamento de nitretação assistida por plasma estas interações das espécies de nitrogênio com a superfície permitem a formação de uma camada superficial nitretada, de alta dureza e resistência ao desgaste. O bombardeamento aquece a amostra ativando o fenômeno de difusão. O “*sputtering*” auxilia na remoção na camada de óxidos permitindo a difusão do nitrogênio. Pode-se dizer, por fim, que as reações físico-

químicas na região luminescente aumentam a reatividade do meio e fornecem as espécies ativas para o tratamento, sendo estas as principais interações no processo de nitretação dos aços inoxidáveis.

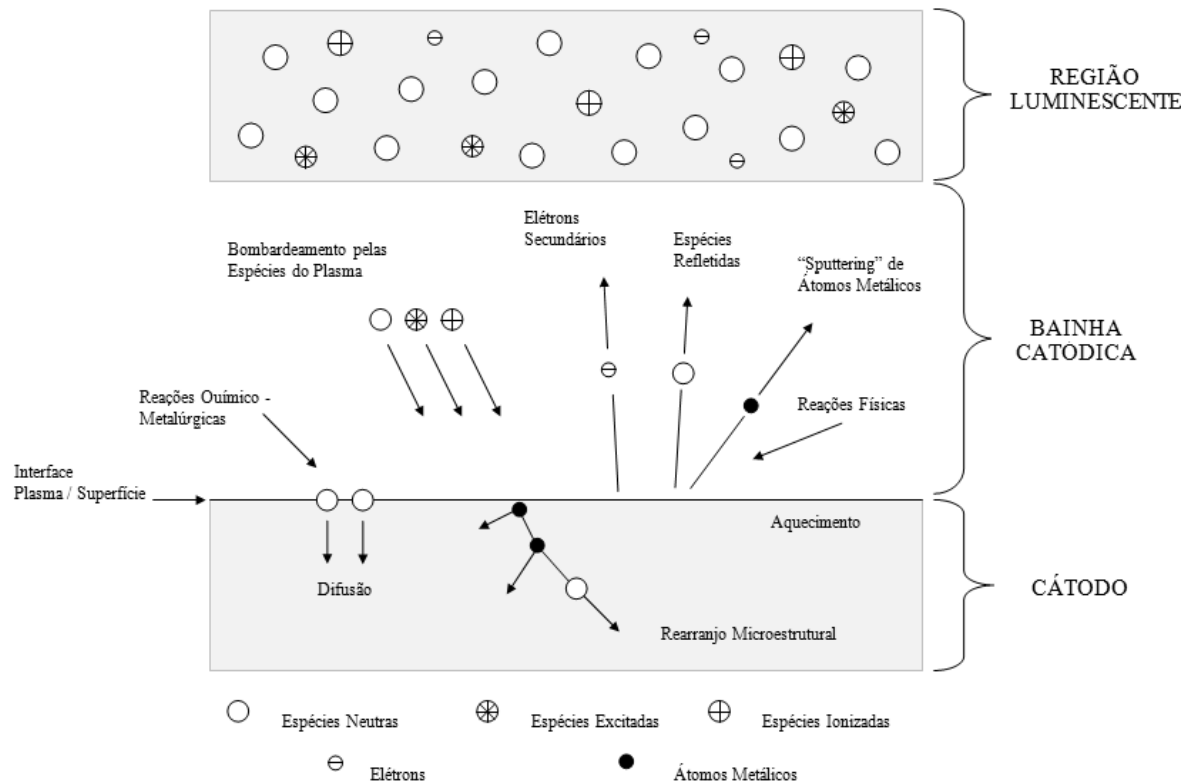


Figura 6. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (adaptado de Brunatto, (2000), depois de Chapman (1980)).

### 2.3.2 Vantagens e Desvantagens do Processo de Nitretação Assistida por Plasma

As principais vantagens da técnica de nitretação assistida por plasma sobre as convencionais (nitretação gasosa e nitretação líquida), são:

- Maior taxa de crescimento de camadas, o que permite a diminuição das temperaturas e tempos de tratamento com consequente maior economia do processo (METIN, *et al.*, 1987);
- Produção de camadas mais uniformes, mesmo em peças de formato complexo (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997);
- Menor distorção das peças devido à utilização de temperaturas mais baixas (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997);

- Remoção da camada estável de óxido de cromo através do “*sputtering*” dentro da própria câmara de nitretação. Esta camada de óxido de cromo dificulta a nitretação a plasma dos aços inoxidáveis. No processo de nitretação gasosa esta camada passiva é removida por jateamento, decapagem ou reação química (ASM HANDBOOK, 1994; PINEDO, 2001).
- Minimização de problemas ambientais (não são utilizados gases ou líquidos tóxicos, como nos processos convencionais) (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997);
- Alto controle do processo permitindo maior reprodutibilidade (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997).

O processo de nitretação por plasma também apresenta algumas desvantagens, (MARINHO, 2003):

- Necessidade de operadores qualificados quando o processo não é automatizado;
- Alto investimento inicial, porém com uma relação custo/benefício satisfatória; e,
- Limitação para peças com furos ou entalhes pequenos devido à possibilidade e ocorrência de cátodo oco nestas regiões, podendo ocorrer sobreaquecimento ou não formação de plasmas em furos muito pequenos (BRUNATTO, 2000).

### 2.3.3 Aspectos Metalúrgicos e Termodinâmicos das Camadas Nitretadas

A compreensão dos sistemas binários Fe-N e Cr-N possibilita o entendimento dos fenômenos metalúrgicos que ocorrem no material durante o processo de nitretação. Nos tópicos seguintes são descritos aspectos gerais relacionados aos sistemas binários Fe-N e Cr-N, e os tipos de microestruturas e camadas obtidas após a nitretação por plasma.

#### 2.3.3.1 Sistema Binário Ferro – Nitrogênio

De acordo com (Jack e Jack, 1973) o diagrama de equilíbrio do sistema binário ferro – nitrogênio (Fe-N) apresentado na Figura 7 é de grande importância para a compreensão do processo de nitretação assistido por plasma. Por meio deste, observa-se que a solubilidade máxima de nitrogênio, em peso, na fase ferrita (Fe- $\alpha$ ) e na fase austenita (Fe- $\gamma$ ) é de 0,1% a 590°C e 2,8% a 650°C, respectivamente. Quando a porcentagem em peso de nitrogênio excede esses valores, são formados nitretos de composição estequiométrica Fe<sub>4</sub>N. Esses

nitretos são denominados tipo  $\gamma'$ , apresentando estrutura cúbica de face centrada (CFC). Acima de 6% de nitrogênio em peso, os nitretos tipo  $\gamma'$  começam a dar lugar aos nitretos do tipo  $\varepsilon$ , os quais apresentam composição  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , possuindo estrutura hexagonal compacta (HC). Para composições superiores a 11% em peso de nitrogênio, observa-se a formação de nitretos do tipo  $\zeta$ , os quais apresentam composição estequiométrica  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , apresentando célula unitária ortorrômbica, se a temperatura de tratamento for inferior a 490 °C. É importante salientar, também, que para resfriamentos suficientemente rápidos a austenita pode se transformar em martensita  $\alpha'$ -Fe (N), a qual apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), similar ao verificado quando da têmpera de ligas do sistema Fe-C.

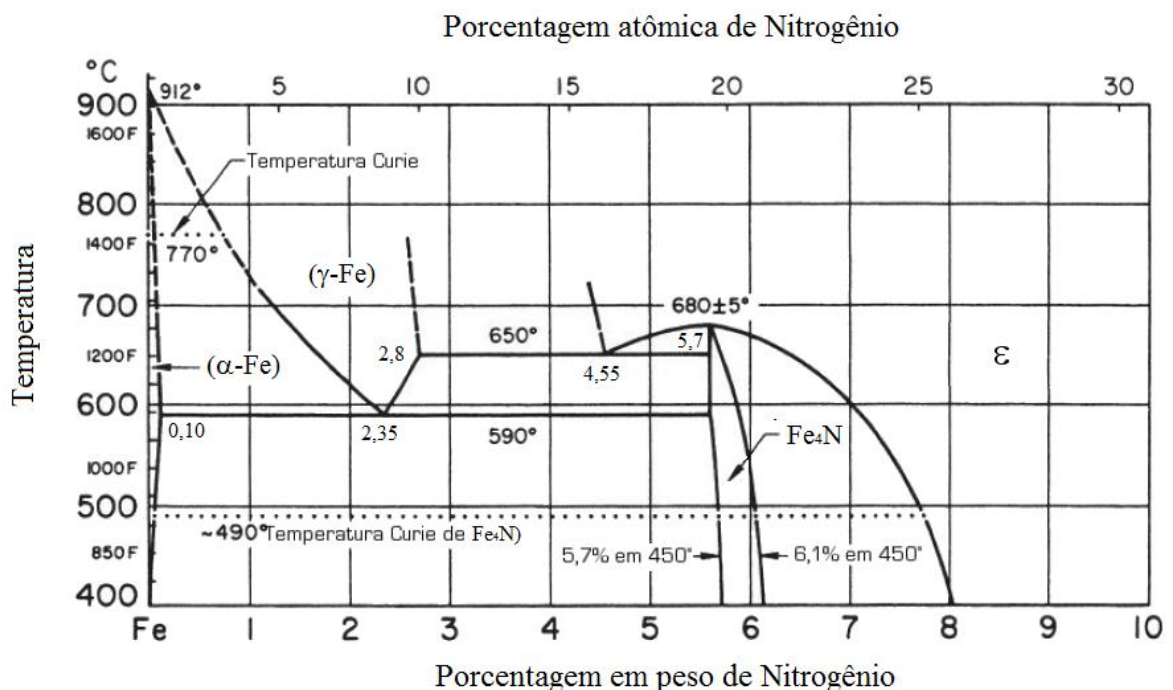


Figura 7. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N (ASM HANDBOOK, 1998).

Segundo Brunatto (1993) todos os nitretos de ferro são metaestáveis. Os nitretos do tipo  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  são as fases mais estáveis do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 680°C. Esta fase se caracteriza por uma menor dureza e maior ductilidade na interface entre a camada branca e a matriz do material, comparativamente à fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$ , apresentando, portanto melhores características mecânicas. Nitretos do tipo  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$  são estáveis termicamente até 580 °C, evoluindo para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  em temperaturas superiores. Por ser mais dura, apresenta também maior fragilidade em relação à fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  apresentando uma maior resistência à corrosão. A fase  $\zeta$  é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta

fragilidade e baixa aderência ao substrato. Além disso, em torno de 480 °C, esta fase se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}-\epsilon$  (JACK e JACK, 1973).

### 2.3.3.2 Sistema Binário Cromo – Nitrogênio

O sistema binário cromo–nitrogênio (Cr-N) apresenta especial interesse quando no estudo da nitretação aplicada sobre aços inoxidáveis. A presença de elementos de liga como o cromo, leva à formação de nitretos de cromo ( $\text{CrN}$  e/ou  $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Devido à alta afinidade do nitrogênio pelo cromo, esses nitretos formam-se rapidamente, fazendo parte da camada nitretada (ALVES Jr *et al.*, 2000). O  $\text{CrN}$  possui 21,20 %N, em peso e sua estrutura é CFC, enquanto que o  $\text{Cr}_2\text{N}$  apresenta 11,85 %N, em peso e sua estrutura é HC (JACK e JACK, 1973).

Segundo Pinedo e Monteiro (2004), é considerado que para quantidades de cromo superiores a 5,6% em peso, a interação entre este e o nitrogênio tende a ser bastante forte, sendo que, para valores abaixo de 5,6%, estes elementos apresentam níveis de interação intermediários. Dessa forma, ligas com elevado teor de cromo (tal como a empregada neste estudo, o qual é da ordem de 17% Cr), exibem uma forte tendência de interação entre os componentes substitucional (no caso o cromo), e o intersticial (no caso o nitrogênio). Essa forte interação entre os elementos químicos Cr e N é suficiente para provocar a formação de nitretos de cromo, os quais possuem um elevado poder endurecedor sobre matriz (PINEDO, 2000). Para os aços inoxidáveis os nitretos de cromo são indesejáveis, por promover um empobrecimento de cromo da matriz, tendo como consequência redução ou perda da resistência à corrosão, prejudicando também a formação da camada passiva característica desses materiais (LIN, 2012). Surge aí a importância da nitretação assistida por plasma a baixa temperatura conforme será visto a seguir.

Conforme apresentado por Jack (1975), o nível de interação entre o nitrogênio e os elementos de liga do material, pode ser medido através dos dados da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ), a qual determina a espontaneidade da reação. Os valores da variação da energia livre de Gibbs para a formação dos nitretos de ferro e de cromo são apresentados na Tabela 1, onde tem-se a variação da energia livre ( $\Delta G$ ) para as temperaturas indicadas, considerando temperaturas similares às de nitretação. Deve-se ter em mente que, a fase do sistema que apresenta maior estabilidade e, portanto, a que apresenta a maior tendência de formação de nitretos, constitui àquela que apresenta o valor de  $\Delta G$  mais

negativo. É possível observar uma grande diferença entre os valores de  $\Delta G$  para formação dos precipitados considerados (CrN e  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), sendo que para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  o  $\Delta G$  é maior que zero, indicando que esta formação não é espontânea, diferentemente dos nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$  e CrN) que tem  $\Delta G$  menor que zero, apresentando espontaneidade na sua formação (FRISK, 1991).

Tabela 1. Variação da energia livre de ( $\Delta G$ ) para as temperaturas indicadas (reproduzido de Allenstein (2011), depois de Ihsan (1999)).

Temperatura (K)	Nitretos formados $\Delta G$ (kJ/mol)		
	CrN	$\text{Cr}_2\text{N}$	$\text{Fe}_4\text{N}$
500	-76,708	-86,811	13,510
600	-69,069	-79,459	18,410
700	-61,551	-72,244	23,481
753	---	---	26,266
800	-54,125	-65,148	28,283

#### 2.3.4 Tecnologia da Nitretação por Plasma Aplicada em Engenharia de Superfície dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Atualmente, uma das aplicações mais atrativas da nitretação assistida por plasma é o seu emprego em engenharia de superfície dos aços inoxidáveis austeníticos. O interesse desta aplicação deve-se ao bombardeamento da superfície do aço pelas espécies do plasma, que promove a remoção efetiva dos óxidos superficiais e ativando a superfície, permitindo a obtenção de camadas nitretadas mais uniformes e profundas (BORGES *et al.*, 2000).

Avanços significativos neste caso têm sido realizados nos últimos anos no processamento dos aços inoxidáveis, aplicando o tratamento de NPP a baixa temperatura (geralmente inferior a 450 °C). Estes tratamentos têm possibilitado a obtenção de elevadas durezas superficiais, melhorando a resistência à corrosão do material, através da formação da fase austenita expandida, também conhecida por fase “S”, assim denominada por ICHII *et al.* (1986) conforme citado por Lei *et al.* (1995) e por tantos outros posteriormente (BORGIOI *et al.*, 2005; BORGIOI *et al.*, 2006; FOSSATI *et al.*, 2006; GONTIJO *et al.*, 2006; ASGARI *et al.*, 2011).

É sabido que a nitretação a plasma nos aços inoxidáveis é dependente do sistema ferro–nitrogênio–cromo sendo as possíveis fases formadas, durante o processo os nitretos de ferro  $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ ,  $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$  e de cromo CrN e  $\text{Cr}_2\text{N}$  (ROLINSK, 1987).

A nitretação por plasma de aços inoxidáveis austeníticos, realizada em temperaturas elevadas (acima de 450 °C), tal qual aquelas utilizadas em outros aços, tende a formar camadas polifásicas de nitretos de ferro e de cromo. Essas camadas, conforme discutido anteriormente, são subdivididas em duas regiões: a) a primeira, é uma camada de compostos de nitretos; b) a segunda, é composta de uma camada de difusão do nitrogênio na matriz. As propriedades tribológicas (coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e a corrosão) dos aços inoxidáveis nestes casos podem ser melhoradas por meio da nitretação a plasma, através de mudanças na estrutura da superfície, com o aparecimento da camada de nitretos de ferro e cromo, ocasionando, porém, uma queda na resistência à corrosão do material (ROLINSKI, 1987).

Dessa forma, a temperatura de nitretação tem uma significativa influência sobre o comportamento à corrosão e sobre as características tribológicas dos aços inoxidáveis. Assim, foi demonstrado que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis diminui com o aumento da temperatura de processo, sendo esse comportamento atribuído à precipitação de nitretos de cromo (LEI *et al.*, 1995).

Neste contexto, estudos realizados ao longo das últimas décadas demonstraram que a realização da nitretação por plasma dos aços inoxidáveis em baixas temperaturas, apresenta um elevado potencial para a obtenção de excelentes propriedades mecânicas, aliada à elevada resistência à corrosão.

O problema associado ao uso de temperaturas de tratamento elevadas foi resolvido quando Bell e Zhang, segundo Rie (1999) passaram a utilizar baixas temperaturas no processo de nitretação, no caso abaixo de 400°C, as quais produziam camadas finas com alta dureza superficial e com uma excelente resistência à corrosão. Desde então muitas pesquisas sobre a nitretação a baixas temperaturas dos aços inoxidáveis austeníticos tem sido publicadas.

Bell e Zhang verificaram que quando esses tratamentos eram realizados em temperaturas inferiores a 400 °C obtiam a chamada fase “S” (também conhecida por fase  $\gamma_N$  – austenita expandida pelo nitrogênio), a qual, ao ser analisada por meio da técnica difratometria de raios X, revelava picos largos deslocados para ângulos menores com relação à fase  $\gamma$ . Um fato que chamou a atenção dos pesquisadores é que, nesta faixa de temperatura, não foram detectados picos dos nitretos de cromo, o que justificaria a manutenção da resistência à corrosão (RIE, 1999).

Elevadas tensões residuais compressivas aparecem nas camadas obtidas após nitretação por plasma em baixas temperaturas, através da introdução de nitrogênio. A introdução da grande quantidade de nitrogênio é responsável pelos desvios dos picos de

uma posição ideal da estrutura cúbica de face centrada (CFC), o que é regido pela conhecida lei de Bragg para difração de raios-X (Callister, 2007). A aparência desta camada nitretada quando visualizada através de microscópio ótico e/ou eletrônico de varredura, é de uma camada única com coloração branca, e de fácil identificação. Isso ocorre, uma vez que, essa região não é facilmente atacada pelo reagente químico utilizado para revelação metalográfica, se comparada com a matriz austenítica.

Investigações demonstraram que a fase “S”, detectada nos aços inoxidáveis austeníticos, possui resistência à corrosão e resistência ao desgaste superior ao aço inoxidável austenítico não nitretado (ASM HANDBOOK, 1994). Alguns autores (DAHM e DEARNLEY, 1996; MARCHEV *et al.*, 1998), entre outros acreditam que a fase “S” não contém precipitados, porém há uma grande controvérsia desde a sua descoberta. Existem fortes indícios de que esta fase está baseada na microestrutura original da austenita, incorporada por nitrogênio em solução sólida intersticial supersaturada. Desta forma, é chamada, de austenita expandida ou austenita supersaturada. Ou seja, a fase “S” tem uma estrutura parecida com a estrutura cúbica de face centrada, estrutura original da austenita, mas distorcida devido à presença de nitrogênio (LEI *et al.*, 1995).

Por fim a introdução superficial de nitrogênio, através da nitretação por plasma, tende a promover a redução dos poros superficiais em amostras de aço sinterizados (MALISKA *et al.*, 1995; CAMPOS *et al.*, 2004).

Assim, o pós-processamento de aços inoxidáveis sinterizados, utilizando a tecnologia de nitretação assistida por plasma a baixa temperatura pode-se constituir em uma importante ferramenta no que diz respeito à densificação de poros superficiais nesta classe de aço. Esta técnica de tratamento apresenta ainda a vantagem de se garantir a manutenção da resistência à corrosão do material, foco do presente trabalho.

Nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas em busca de maiores conhecimentos sobre nitretação a plasma em baixa temperatura, entre as quais podem-se citar os trabalhos de (TSUJIKAWA *et al.*, 2005; JI *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2006; CZERWIEC *et al.*, 2006; RAMAN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008; GALDIKAS e MOSKALIOVIENE, 2010; EGAWA *et al.* 2010, ABEDI *et al.*, 2010; WANG e ZHANG, 2012), cujos principais aspectos são abaixo descritos.

Tsujikawa *et al.* (2005) realizou o estudo do comportamento do carbono na nitretação a plasma à baixa temperatura na camada do aço inoxidável austenítico AISI 304. A austenita expandida formada por este tratamento move o carbono para frente de difusão, ou seja, em direção ao núcleo do substrato. O autor afirma que esclarecer este fenômeno é importante para



o controle da microestrutura da camada tratada. O trabalho procurou evidenciar este fenômeno nas amostras tratadas com uma combinação dos tratamentos de cementação e nitretação a plasma. A espectroscopia de emissão ótica por descargas luminescentes (GDOES) mostrou uma camada de carbono, além da camada de nitrogênio nas amostras nitretadas submetidas a tratamento prévio de cementação. Tal perfil de carbono acumulado foi também verificado nas amostras do tratamento simultâneo com carbono e nitrogênio.

Ji *et al.* (2005) apresenta neste trabalho um estudo sobre os efeitos de uma severa deformação da superfície na nitretação a plasma de aço inoxidável austenítico AISI 304. O tratamento realizou-se no intervalo de temperatura de 380 a 450 °C por 6 horas. O tratamento de nitretação a plasma teve como objetivo produzir uma camada nitretada mais fina a partir de uma superfície pré-deformada previamente pela transformação da austenita em martensita, e também reduzir a temperatura de processamento. Os resultados indicaram que o nitrogênio se difunde mais rapidamente na estrutura cúbica de corpo centrado ou na martensítica tetragonal de corpo centrado do que na estrutura austenítica cúbica de face centrada, embora estas duas fases tenham a mesma composição química. As diferenças de estruturas das camadas nitretadas formadas nas diferentes superfícies foram analisadas por meio de difração de raios X (DRX) e os resultados mostram que a camada pré-deformada pela estrutura martensítica tem grande influência na espessura e composição de fase da camada nitretada.

Wang *et al.* (2006) investigou neste trabalho o efeito do tempo de nitretação na camada nitretada e a composição de fases do aço inoxidável austenítico AISI 304. A composição de fases e a estrutura da camada nitretada foram estudadas por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise (DRX) das amostras tratadas a 420 °C mostrou a presença da fase ( $\gamma_N$ ) nas camadas nitretadas para todos os tempos de nitretação envolvidos neste estudo. Os parâmetros de rede calculados com base em  $\gamma_N$  (111) e  $\gamma_N$  (200) foram diferentes e tornaram-se maiores para tempo de tratamento superior a 5 h. A dureza superficial da camada nitretada foi também aumentada com o tempo. A espessura máxima da camada nitretada alcançou 27  $\mu\text{m}$ , após 44 h de tratamento, neste estudo.

Czerwiec *et al.* (2006) realizou um estudo da ocorrência de dupla camada de difusão durante a nitretação assistida por plasma a baixa temperatura no aço inoxidável austenítico AISI 316L. Neste trabalho, novos experimentos são apresentados e comparados com resultados anteriormente publicados. O autor mostra que a limpeza pré-tratamento em Ar-H<sub>2</sub> antes do tratamento NPP produz uma estrutura de dupla camada. Duas camadas distintas com interfaces bem definidas foram observadas. As medições de perfil de profundidade foram realizadas por Espectroscopia de Massa de Nêutrons Secundários (SNMS) e mostraram que a

camada interna é devido à fase em solução sólida de carbono ( $\gamma_C$ ) localizada entre o substrato e a camada ( $\gamma_N$ ). A contaminação de carbono foi observada somente quando o procedimento de limpeza em Ar- $H_2$  foi realizado antes do tratamento de nitretação, sendo esta contaminação responsável pela formação dessa subcamada ( $\gamma_C$ ), o que não foi verificado em pré-limpeza utilizando a mistura gasosa  $N_2-H_2$ .

Raman *et al.* (2007) estudou neste trabalho a influência da nitretação a plasma no comportamento por fadiga simples e fadiga por fricção do aço inoxidável austenítico AISI 304. As amostras foram nitretadas a 420 °C por 6 h em atmosfera à vácuo pela técnica de descargas luminescentes na presença de gás nitrogênio. Os ensaios por fadiga simples e fadiga por fricção foram realizados nas amostras não nitretadas e nitretadas. As amostras nitretadas a plasma mostraram alta dureza superficial, tensões residuais na superfície e rugosidade menor comparadas com as amostras não tratadas. Entretanto as amostras nitretadas apresentaram resistência à fadiga simples e à fadiga por fricção inferior comparadas com as amostras não tratadas. Isto foi atribuído à segregação do cromo nos contornos de grão das amostras nitretadas a plasma, o que poderia ter enfraquecido as regiões próximas dos contornos de grão, resultando no aparecimento mais cedo de trincas e na acelerada propagação destas.

Li *et al.* (2008) investigou neste trabalho o efeito da temperatura da nitretação a plasma DC na microestrutura e nas propriedades de desgaste por deslizamento a seco do aço inoxidável austenítico 316L. Uma camada nitretada resistente ao desgaste foi formada no substrato do aço. As fases, a microdureza e o comportamento de desgaste por deslizamento a seco das camadas modificadas foram investigados por microscopia ótica (OM), difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), microdureza e o desgaste a seco pelo aparelho de teste (*block-on-ring*). Os resultados mostraram que uma única camada de austenita expandida (fase S) e uma única camada de CrN foram formadas a 400 °C e 480 °C, respectivamente. As amostras com austenita expandida (fase S) apresentaram melhor resistência ao desgaste por deslizamento.

Egawa *et al.* (2010) estudou neste trabalho o efeito da adição de cobre como elemento de liga na nitretação e cementação a plasma sobre o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos. Estes aços são bem conhecidos pela sua propriedade de excelente resistência à corrosão, mas não tem sido usados como componente industrial exposto às condições severas de fricção, devido a sua baixa dureza e pobre resistência ao desgaste. Assim, os aços inoxidáveis austeníticos AISI304, AISI316, JIS-SUS304J3, AISI321, e AISI347 foram

nitretados e cementados a plasma de baixa temperatura e o efeito da adição do elemento de liga foram investigados por várias técnicas de análise. Os resultados mostram que a temperatura crítica (temperaturas maiores de tratamento) promove a precipitação de nitreto e carbeto de cromo levando a perda de resistência à corrosão e que essa temperatura crítica depende do tipo de aço inoxidável estudados neste trabalho. Verificou-se ainda que a resistência à corrosão nas camadas de fase S na maioria das amostras tratadas foi menor que nas amostras não tratadas. Por outro lado, as amostras dos aços AISI316 e JIS-SUS304J3 cementadas a 400 °C apresentaram excelente resistência à corrosão, da mesma forma que aquelas não tratadas. A resistência ao desgaste de todos os aços deste estudo foi obviamente maior para tratamentos de nitretação e cementação.

Galdikas e Moskalioviene, (2010) apresentam neste trabalho um estudo das tensões induzidas pela difusão de nitrogênio durante a nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos. A distribuição de nitrogênio na nitretação a plasma de temperaturas moderadas nos aços inoxidáveis austeníticos é explicada por um modelo de difusão que não respeita as leis de Fick. O modelo envolve a difusão do nitrogênio induzida por tensões internas, criadas durante o processo de nitretação. Para descrição matemática da difusão induzida por tensões é usada a equação de barodifusão, que envolve o coeficiente de barodifusão dependente da concentração. Para o cálculo do gradiente de tensão é assumido que o perfil de profundidade da tensão relaciona-se linearmente com o perfil de profundidade de concentração do nitrogênio. Para a temperatura de 380 °C foi encontrado o coeficiente de difusão  $D = 1,68 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a partir de dados experimentais realizados neste trabalho.

Abedi *et al.* (2010) realizou neste trabalho os tratamentos de nitretação a plasma e também da nitretação-oxidação no aço inoxidável austenítico AISI 316, a fim de avaliar sua resposta e estes tratamentos e ainda sua microestrutura e a resistência ao desgaste. Estes resultados foram comparados com os resultados do tratamento convencional. O tratamento de nitretação a plasma foi realizado a 450 °C por 5 h com mistura de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ :1/3, a nitretação-oxidação a plasma foi realizada com os mesmos parâmetros da nitretação a plasma, porém com temperatura de 450 °C e mistura de gás de  $\text{O}_2/\text{H}_2$ :1/5 para 15, 30 e 60 min. Os resultados mostraram que o tratamento de oxidação reduziu a resistência ao desgaste das amostras nitretadas a plasma sob cargas elevadas. Além disso, a avaliação tribológica indicou que pode ocorrer a redução da resistência ao desgaste ao aumentar o tempo de oxidação.

Wang e Zhang (2012) realizaram neste trabalho um estudo da nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L no potencial anódico. Os experimentos foram realizados em plasma de descargas luminescentes DC em atmosfera de amônia numa faixa de

temperatura de 450 a 540 °C por 4 h. Neste processo as amostras foram colocadas sobre uma placa com potencial anódico. Os resultados mostraram que a microestrutura e a composição de fases dependem da temperatura de nitretação. Uma camada nitretada consistindo de três camadas foi formada nas amostras nitretadas de 510 a 540 °C. Os valores de microdureza superficial e a espessura da camada endurecida aumentaram com o aumento da temperatura. Os resultados deste estudo mostraram que esta técnica de nitretação constitui um processo adequado para melhoria da dureza superficial e da resistência ao desgaste sem perda de resistência à corrosão.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo da dissertação trata da descrição dos equipamentos, materiais e procedimentos experimentais empregados para alcançar os objetivos propostos.

Primeiramente é apresentada uma breve caracterização das amostras a serem tratadas. Na sequência, é feita a descrição do equipamento de nitretação por plasma utilizado. Em seguida, é feito o detalhamento dos procedimentos empregados na nitretação das amostras. Então é realizada uma descrição das técnicas de caracterização empregadas.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PROCESSADO

As amostras empregadas neste estudo são aquelas processadas por Mafra (1999), em sua dissertação de mestrado, obtidas a partir da sinterização de pó de aço inoxidável AISI 316L, conformado pela técnica de moldagem por injeção de pós (MIP).

O pó utilizado foi de aço inoxidável AISI 316L – Osprey, a partir de uma mistura composta por 70% de pó atomizado a água, com tamanho médio de partícula de 10µm, e por 30% de um segundo pó atomizado a gás, com tamanho médio de partícula de 20µm (MAFRA, 1999).

De acordo com Mafra (1999), a composição química do aço utilizado é apresentada na Tabela 2

Tabela 2. Composição química do pó de aço inoxidável AISI 316L (MAFRA, 1999).

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
Teor	17,00	13,50	2,50	< 2,00	< 1,00	< 0,04	Balanço

Após processamento pela técnica de MIP, as amostras a verde foram submetidas a um ciclo térmico, apresentando um patamar de redução de óxido de 900 °C por 30 minutos e sinterizadas a 1200 °C por 120 minutos a plasma, resultando numa porosidade média de aproximadamente 4 %. Cabe ressaltar que as amostras, na forma de pequenas barras, foram produzidas pela empresa LUPATECH S.A, apresentando dimensões da ordem de 3,5 x 10,5 x 40 mm, de acordo com Mafra (1999).

Para a realização do estudo de nitretação, pequenas amostras, apresentando dimensões de 3 x 5 x 10 mm, foram cortadas a partir das barras sinterizadas e submetidas ao processo de nitretação por plasma.

### 3.2 O EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

O sistema utilizado para a realização dos tratamentos de nitretação assistida por plasma, disponível no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), é apresentado na Figura 8.

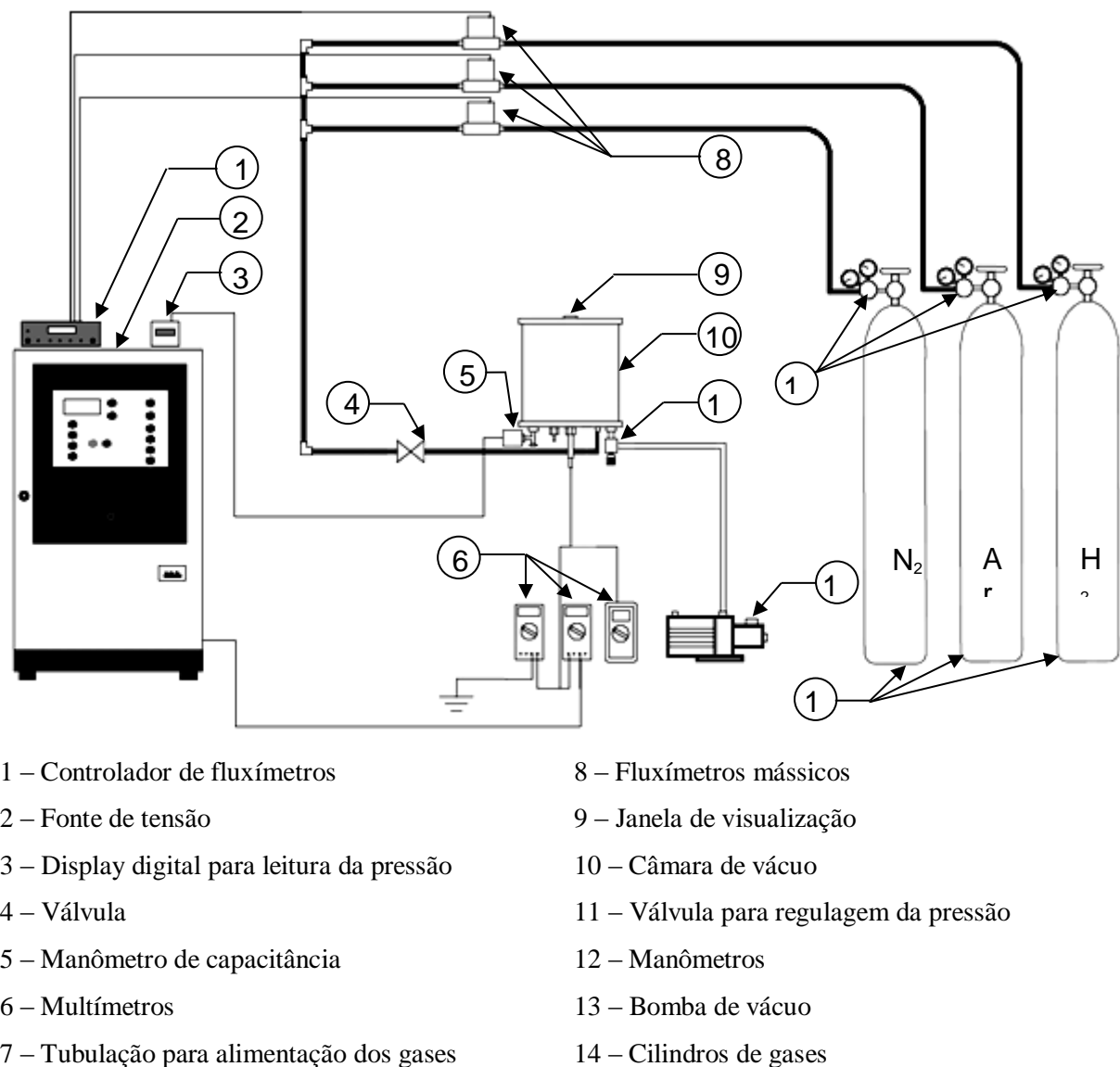


Figura 8 Desenho esquemático do reator de plasma (Reproduzido de SCHEUER (2011)).

O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica, de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída em aço inoxidável, contendo uma janela localizada sobre a tampa superior a qual possibilita a observação da descarga elétrica durante o tratamento. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas, é realizada por anéis de silicone. O sistema é evacuado até uma pressão de 1,33 Pa ( $10^{-2}$  Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards modelo E2M18.

A pressão da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro capacitivo da marca Edwards tipo 600 com faixa de medição de 0 a  $1,33 \times 10^4$  Pa (0 a 100 Torr), e seu ajuste é realizado por meio de uma válvula manual Leybold D50968, sendo a leitura da pressão efetuada através de um display digital Edwards.

A tubulação de alimentação de gases é construída em tubos de cobre, de 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por três fluxímetros mássicos marca Edwards modelo 825 série B, os quais apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja,  $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , nas condições normais de pressão e temperatura. O controle e alimentação dos fluxímetros são feitos por meio de um controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605. A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de Hidrogênio, Argônio e Nitrogênio ultrapuros (pureza de 99,999%), com os reguladores de pressão de cada garrafa ajustados em  $3 \text{ kgfcm}^{-2}$  no manômetro de baixa pressão.

Utilizou-se uma fonte de tensão pulsada (3,6 kW), com período de pulso ( $t_{\text{ON+OFF}}$ ) de 240  $\mu\text{s}$ , e tempo de pulso ligado ( $t_{\text{ON}}$ ) podendo variar no intervalo entre 10 e 230  $\mu\text{s}$ , e tensão entre 400 e 700 V. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado.

Os parâmetros da descarga foram medidos por multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700 (medindo, nessa ordem, tensão e corrente). A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260°C, é de  $\pm 0,75\%$ . As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de multímetro marca Minipa modelo ET2700.

### 3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

#### 3.3.1 Nitretação Assistida por Plasma

Os experimentos de nitretação assistida por plasma foram reunidos em duas séries, com a finalidade de estudar a influência dos parâmetros de temperatura e tempo de nitretação sobre a cinética de fechamento dos poros e crescimento da camada nitretada. Dessa forma, os tratamentos foram classificados da seguinte forma:

- **Estudo da influência da temperatura de nitretação:** os experimentos desta série foram realizados em tempos fixos de 8 horas, nas temperaturas de 350, 380, 410 e 440°C.; e,
- **Estudo da influência do tempo de nitretação:** os tratamentos desta série foram executados a temperatura fixa de 380°C, em períodos de tempo de 4, 8 e 16 horas. Na adoção da temperatura de 380°C para esta série, procurou-se evitar a precipitação de nitretos de cromo nas camadas.

Os demais parâmetros de processo empregados neste caso foram: mistura gasosa: 60% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> + 20% Ar; fluxo gasoso: 300 sccm ( $5,00 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>) ; tensão pico: 700 V; e pressão: 5 torr.

Por sua vez, o processo de nitretação por plasma, foi dividido em quatro passos:

- **Limpeza da atmosfera de processamento:** refere-se ao bombeamento e a purga da atmosfera. Nesta etapa a câmara de vácuo foi evacuada até o vácuo limite, seguido da introdução do fluxo de H<sub>2</sub> e Ar até a estabilização da pressão. Este procedimento foi repetido três vezes para garantir a limpeza da atmosfera no início do tratamento;
- **Limpeza sob plasma:** consiste na fase de limpeza efetuada com descarga de H<sub>2</sub> e Ar (80% H<sub>2</sub> + 20% Ar), realizada a 300°C por um período de 30 minutos, com o objetivo de eliminar eventuais resíduos, o filme de óxido passivo e ativar a superfície das amostras a partir do mecanismo de “*sputtering*”;



- **Nitretação por plasma:** após a limpeza, sob bombardeamento iônico, iniciou-se o tratamento de nitretação propriamente dito, com aquecimento das amostras até a temperatura de nitretação (já utilizando a mistura gasosa nitretante).
- **Resfriamento:** terminada a nitretação, as amostras foram resfriadas na câmara sob o mesmo fluxo e mistura gasosa da nitretação para evitar uma possível oxidação.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras nitretadas foram caracterizadas em termos de tamanho dos poros, microestrutura da seção transversal, fases presentes, microdureza e rugosidade das camadas obtidas. A densidade das amostras foi igualmente medida. A partir dos dados obtidos foi determinada ainda a energia de ativação para a difusão do nitrogênio durante o tratamento, considerado este como sendo o processo limitante da cinética de crescimento da camada tratada.

#### 3.4.1 Caracterização da superfície nitretada

Procurou-se, de forma comparativa nas mesmas amostras, determinar a alteração do tamanho dos poros superficiais originais presentes na superfície nitretada, bem como caracterizar a rugosidade superficial após tratamento.

Para realizar a comparação do tamanho dos poros superficiais das amostras antes e após o tratamento de nitretação, efetuou-se a aquisição de imagens por meio de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30, utilizando-se ampliações de 100, 200, 350, 500, 1000 e 1500 vezes, seguida da análise de imagens. As imagens foram realizadas em cinco diferentes pontos da amostra de acordo com a Figura 9, sendo que para cada ponto foi coletada uma imagem para cada ampliação. Empregou-se o programa de análise de imagens Analysis 2.11 para realizar a análise quantitativa da fração de poros. Esta análise foi realizada com o objetivo de se comparar a alteração das dimensões dos poros em função dos parâmetros do tratamento de nitretação.

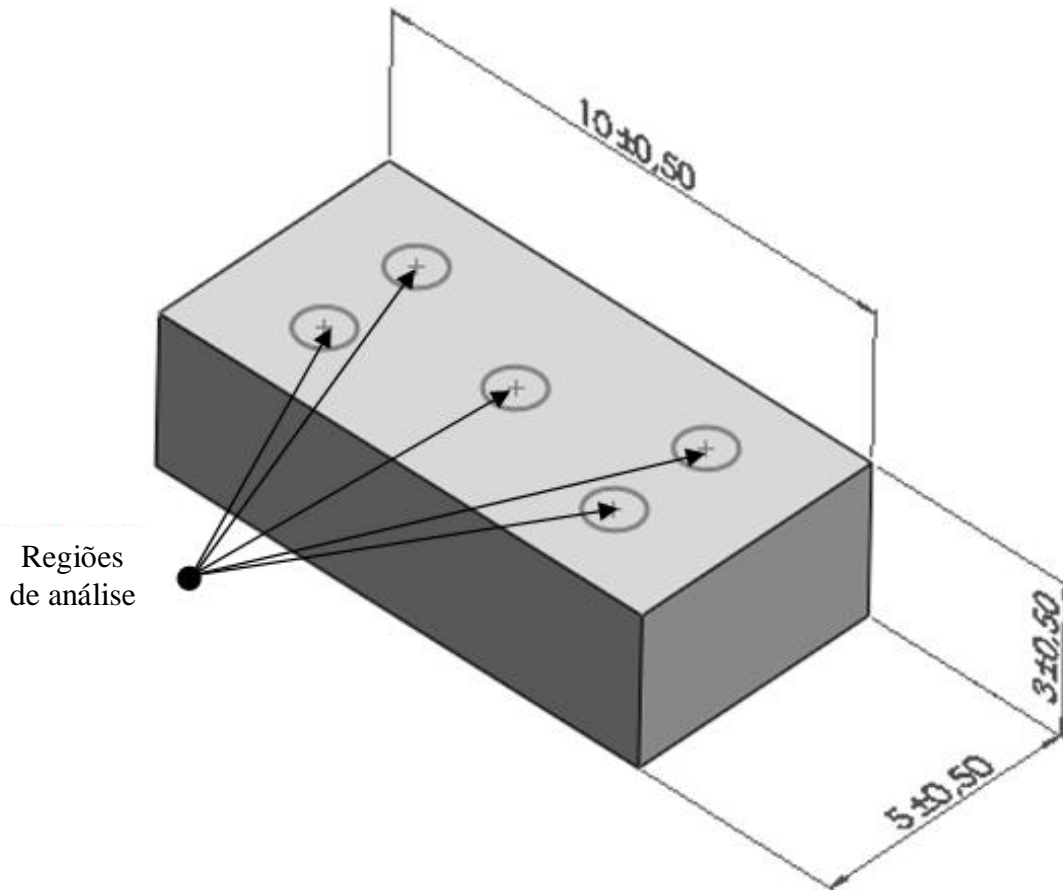


Figura 9. Esquema de uma amostra com indicações dos pontos onde foram realizadas imagens de MEV para análise de imagens e determinação da porosidade superficial (medidas em mm).

A determinação das dimensões dos poros foi realizada por meio da determinação do diâmetro de Feret, que consiste na maior dimensão de um poro tomada em uma determinada direção aleatória. Neste caso, todos os poros da imagem em análise foram medidos em uma mesma direção. Foi estudado um total de cinco imagens para cada amostra, obtidas aleatoriamente nas regiões indicadas tanto antes como após a realização do tratamento de nitretação sendo adotada uma direção de medição diferente para cada imagem. O diâmetro de Feret foi determinado pelo tamanho médio dos poros de cada imagem, tomados em cada uma das regiões de medição A, B, C, D e E da Figura 9. Para esta determinação foram usadas imagens de MEV com aumento de (1000 x) exportadas para o AutoCad onde as medições foram realizadas conforme exemplo apresentado na Figura 10.

As medições de rugosidade foram efetuadas através de um microscópio de varredura confocal a laser (Olympus LEXT OLS 3000). Todas medições foram realizadas antes e após o tratamento de nitretação para fins comparativos.

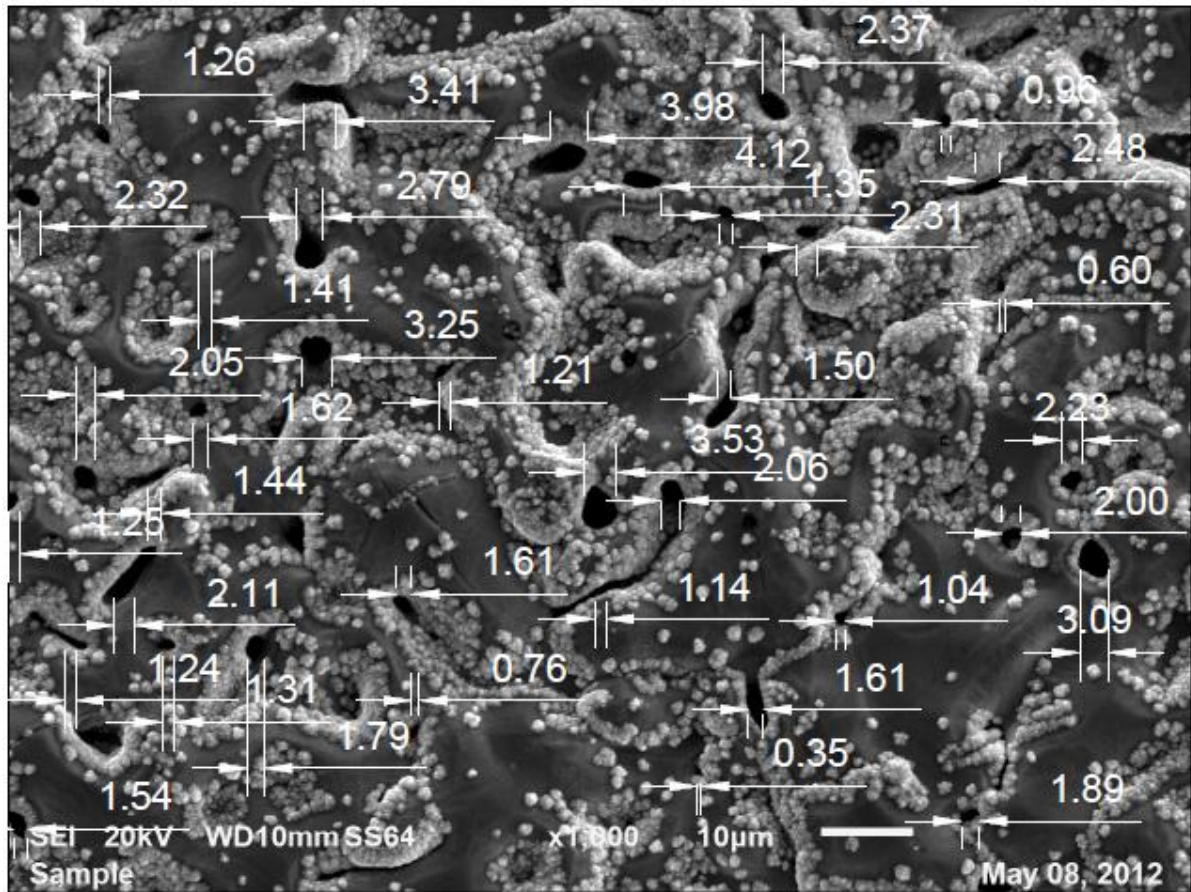


Figura 10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra exemplificando as medições de poros **superficiais pelo método de diâmetro de Feret** em uma das regiões.

### 3.4.2 Análise microestrutural

Após o tratamento, as amostras foram cortadas de modo a obter uma seção transversal da camada nitretada, com o objetivo de investigar e visualizar sua microestrutura e espessura. Essa seção foi, posteriormente, embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carboneto de silício nas séries 220, 320, 400, 600 e 1200 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com partículas de  $1\ \mu\text{m}$ . Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos.

As observações foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente “Marble” (1 g  $\text{CuSO}_4$ , 5 ml  $\text{HCl}$  e 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 10 segundos por agitação manual. As amostras foram então examinadas por microscopia ótica através de um microscópio ótico Olympus BX51M.

### 3.4.3 Estudo da cinética do processo

A energia de ativação para difusão do nitrogênio foi determinada utilizando os resultados da série onde se estudou a variação da temperatura de nitretação. Para cada temperatura de tratamento foi determinada a espessura da camada nitretada. Os resultados foram então tratados considerando que a espessura da camada é proporcional à  $\sqrt{D_N t}$  (raiz quadrada do produto entre o coeficiente de difusão do nitrogênio e tempo de tratamento) e que o coeficiente de difusão varia com a temperatura de nitretação de acordo com a equação de Arrhenius. Com estas considerações é possível obter a eq. (3):

$$\ln(d) = cte - \frac{Q_d}{2RT} \quad (3)$$

Onde,  $d$  é a espessura da camada,  $Q_d$  a energia de ativação para difusão do nitrogênio ( $\text{Jmol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), e  $T$  corresponde a temperatura absoluta (K). Após aplicar a linearização aos pontos experimentais traçou-se um gráfico de  $\ln(d) = f(1/T)$  e uma reta foi ajustada (ver Figura 15). Pelo coeficiente angular da reta foi calculada a energia de ativação para a difusão de nitrogênio.

### 3.4.4 Determinação das fases presentes no material

A determinação das fases presentes no material foi investigada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro Shimadzu XDR 7000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A varredura foi realizada entre 30 à 90°, com uma velocidade de varredura de 1  $\theta/\text{min}$ . As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS – “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” através do software SeachMatch o qual constitui um aplicativo do XRD 7000 em comparação com dados de nitretação a baixa temperatura disponíveis na literatura.

### 3.4.5 Determinação do endurecimento superficial

O endurecimento superficial das amostras tratadas foi determinado através da realização de medidas de dureza Vickers por meio de um microdurômetro marca Shimadzu

tipo HMV-2T. As medições de dureza foram realizadas no topo (região tratada, exposta ao plasma) e na base (região não tratada, mantida em contato com o suporte, não ficando exposta a descarga luminescente). A fim de determinar a dureza efetiva da camada superficial, fez-se uso de uma carga de 25 gramas força com tempo de aplicação de carga de 15 segundos, sendo o mesmo método repetido para as medições na base. As medições foram realizadas na região central das amostras. A média de cinco medições foi tomada como valor da microdureza do material.

#### 3.4.6 Determinação da massa, volume e densidade das amostras

As medições de massa das amostras foram realizadas utilizando-se uma balança analítica de resolução  $10^{-4}$  g marca Mettler Toledo modelo AL204. Estas medições foram efetuadas antes e após a nitretação. Os valores de densidade foram calculados dividindo-se a massa da amostra pelo volume aparente da mesma. O volume aparente foi obtido medindo-se as suas dimensões. Os instrumentos utilizados foram micrômetro, com resolução de 10  $\mu\text{m}$  e paquímetro, com resolução de 50  $\mu\text{m}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Primeiramente são apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo da influência da temperatura de nitretação. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da influência do tempo de nitretação.

### 4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO

Foram estudadas as temperaturas de nitretação de 350, 380, 410 e 440°C para tempos de tratamento de 8 horas de duração. Os resultados obtidos nesse estudo são apresentados e discutidos detalhadamente na sequência.

#### 4.1.1 Caracterização da superfície nitretada

Na

Figura 11 é apresentado um comparativo entre o aspecto das superfícies das amostras antes e após o tratamento de nitretação por plasma nas temperaturas de 350, 380, 410 e 440°C. Observa-se a formação trincas nas regiões vizinhas aos poros (evidenciadas na pelas setas). A difusão do nitrogênio promove a expansão do reticulado cristalino da célula CFC, promovendo a formação de tensão residual compressiva em função do aumento do parâmetro de rede desta fase. Esse estado de tensões criado provavelmente está relacionado com a formação das trincas. Neste caso, supõe-se que os esforços de compressão poderiam resultar em esforços de flambagem junto à fina camada nitretada, levando a uma instabilidade geométrica desta camada superficial na proximidade dos poros, o que poderia explicar a formação das trincas observadas.

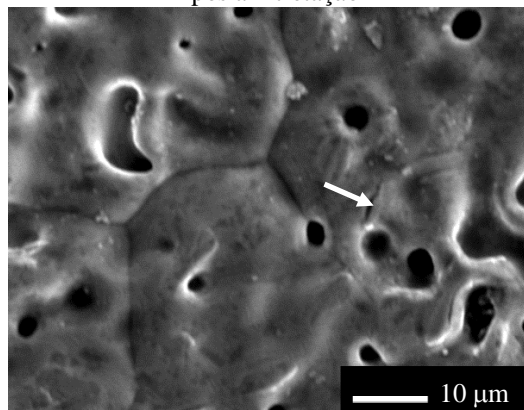
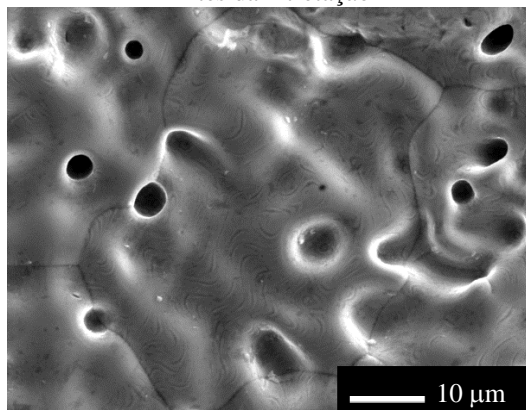
Adicionalmente, é possível verificar que a ocorrência das trincas aumenta com o aumento da temperatura de nitretação. Sabe-se que o incremento da temperatura de nitretação atua no sentido de aumentar o coeficiente de difusão do nitrogênio, promovendo a formação de camadas superficiais com uma maior concentração desse elemento. Assim, quanto maior a temperatura de tratamento, maior será a concentração de nitrogênio e tanto maior será o estado de tensões criado no reticulado. Contudo, esperar-se-ia que a austenita expandida apresentasse certa ductilidade causando, portanto, uma surpresa a ocorrência destas trincas.

Condições

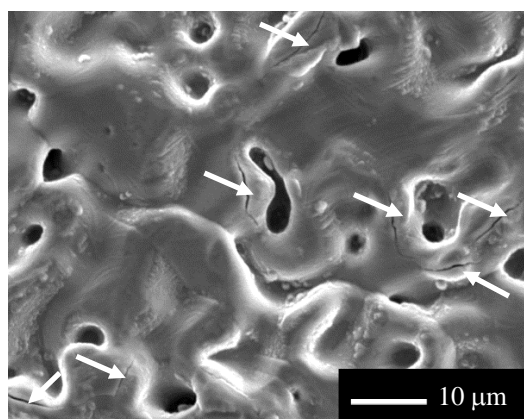
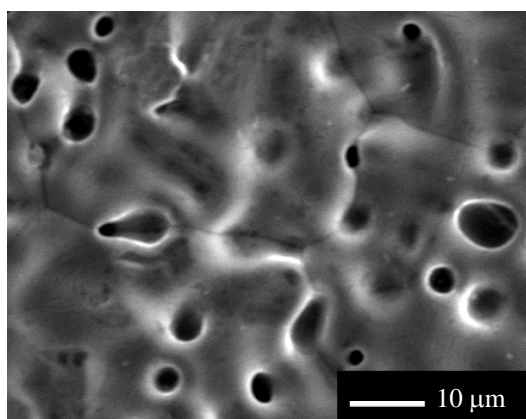
Antes da nitretação

Após a nitretação

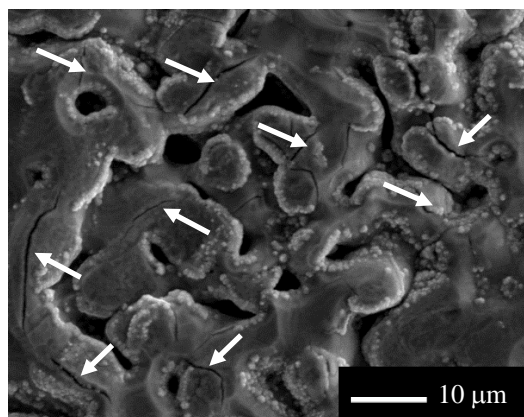
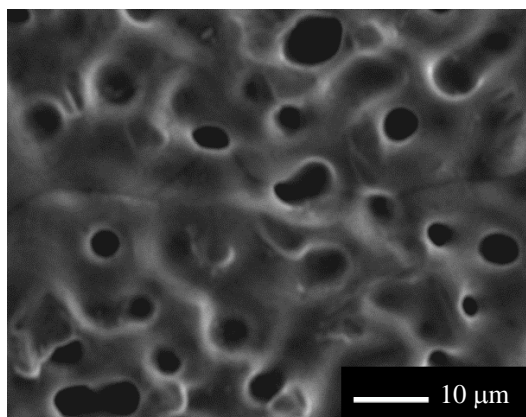
350°C



380°C



410°C



440°C

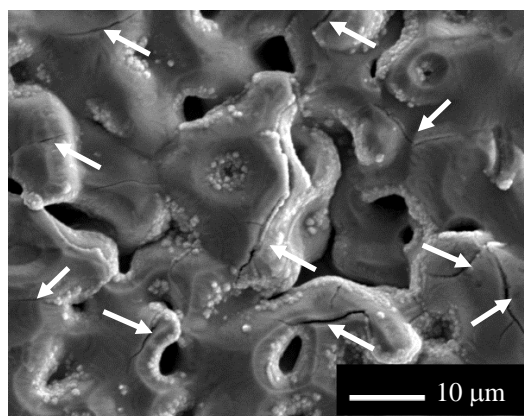
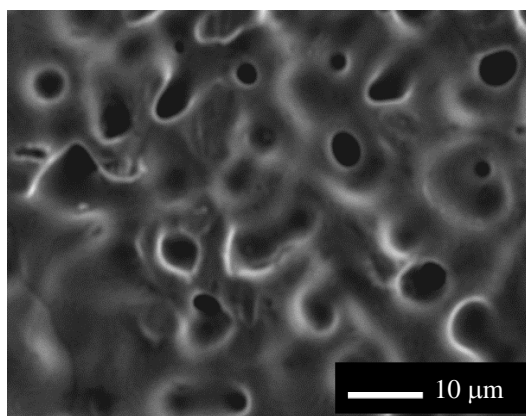


Figura 11. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras antes e após a nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

Tal fato merece um estudo mais aprofundado, pois do ponto de vista da aplicação destas camadas, a presença de trincas é indesejável para aplicações tribológicas.

Pode-se verificar ainda na

Figura 11, que as superfícies das amostras antes do tratamento de nitretação apresentam um aspecto “liso”, o qual não é observado após o tratamento. Examinando as imagens das superfícies nitretadas, nota-se a formação de partículas submicrométricas. Essas partículas são provavelmente o resultado da redeposição de átomos metálicos arrancados do material pelo bombardeamento das espécies do plasma (BRUNATTO, 2000). Alguns pontos importantes podem ser mencionados para justificar esta suposição. Primeiramente deve-se notar que a redeposição se dá preferencialmente no entorno dos poros, uma vez que estas regiões apresentam condições termodinâmicas favoráveis à condensação. Outro aspecto importante é o aumento da densidade das partículas com a temperatura. Deve-se lembrar aqui que os tratamentos foram realizados sem aquecimento auxiliar. Consequentemente para se obter temperaturas maiores o (tempo de pulso ligado)  $t_{ON}$  da descarga deve ser maior, ocasionando um maior tempo efetivo da descarga ligada e proporcionando um maior tempo de bombardeamento, levando por fim a uma maior taxa de redeposição.

#### 4.1.1.1 Diâmetro de Feret

Na Figura 12 é apresentada a variação percentual de redução do diâmetro de Feret dos poros superficiais em função da temperatura de nitretação. Os resultados indicam claramente uma tendência de maior redução do diâmetro de Feret na medida em que a temperatura de nitretação aumenta. Observa-se ainda que o tratamento de nitretação pode constitui-se em um processo eficiente visando à redução do tamanho de poros superficiais do material aqui estudado. Esse efeito de fechamento pode estar associado a uma série de eventos que ocorrem simultaneamente durante o tratamento superficial, tais como: a) expansão da célula unitária da austenita pela introdução de nitrogênio, supersaturando o reticulado cristalino e resultando na obtenção de austenita expandida; b) pela intensificação do “*sputtering*” com o aumento da temperatura de nitretação; c) pelo incremento do mecanismo de transporte de massa na fase vapor, envolvendo a redeposição de átomos retroespalhados para junto dos “*necks*” nos contatos originais das partículas de pós conformados. Tais efeitos ocorrendo de forma conjugada promoveriam a diminuição do tamanho dos poros, resultando na redução de suas



dimensões. Redução percentual da ordem de 18; 19; 25 e 39 % foram verificadas para as condições de tratamento de 350, 380, 410 e 440°C, respectivamente.

Diâmetro de Feret ( $\mu\text{m}$ )									
Temperatura (°C)		350		380		410		440	
Condição		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Região de leitura	A	3,28	2,34	2,15	1,72	3,02	2,25	2,8	1,94
	B	2,97	1,92	2,61	2,22	2,9	2,25	3,6	1,92
	C	3,24	2,01	2,72	2,01	2,42	1,95	2,78	1,17
	D	2,57	2,68	2,37	2,07	2,58	1,4	2,81	1,63
	E	1,9	2,54	2,12	1,74	2,39	2,16	3,03	2,47
Média		2,79	2,29	2,40	1,95	2,66	2,00	3,00	1,83
Desvio Padrão		0,573	0,328	0,268	0,219	0,284	0,35	0,348	0,476
% de Redução		18		19		25		39	

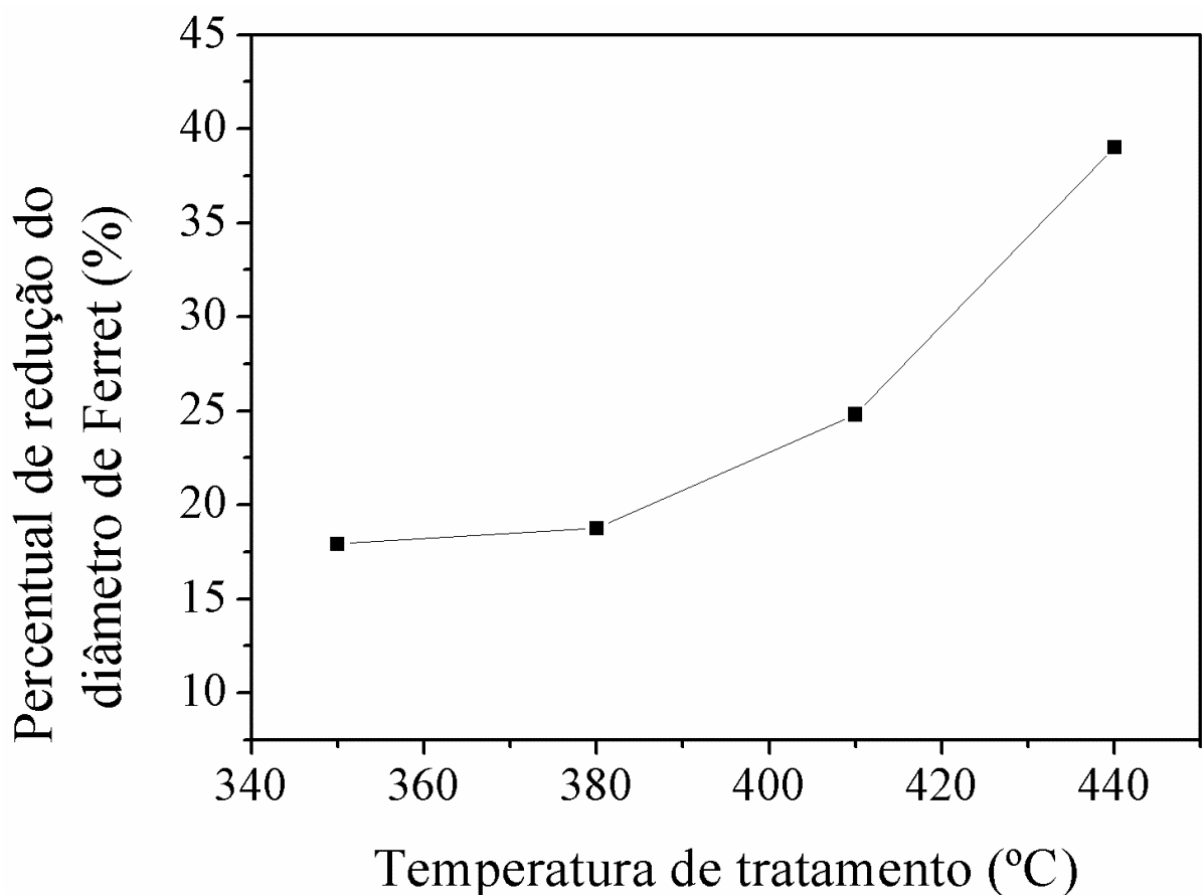


Figura 12. Tabela e respectivo gráfico do percentual de redução do diâmetro de Feret em função da temperatura de nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V.

#### 4.1.1.2 Determinação da rugosidade

Na Figura 13 é apresentada a variação porcentual da rugosidade da superfície das amostras em função da temperatura de nitretação. Os dados mostram que a rugosidade das amostras varia em função da temperatura de nitretação. Aumentos na rugosidade da ordem de 4; 6; 9 e 18 % foram verificados para as temperaturas de tratamento de 350, 380, 410 e 440 °C. Este resultado mostra ainda, que o tratamento de nitretação por plasma tende a afetar o acabamento superficial da amostra deixando a superfície tratada mais rugosa, esta propriedade pode trazer melhoria da biocompatibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos (LIN *et al.*, 2012). O aumento do tempo de pulso ligado ( $t_{ON}$ ) necessário para aumentar a temperatura de tratamento, é possivelmente, o fator preponderante para o aumento da rugosidade superficial, levando a um tempo mais efetivo da descarga ligada.

Temperatura (°C)	Topo (Ra - $\mu\text{m}$ )	Base (Ra - $\mu\text{m}$ )	Aumento da Rugosidade (%)
350	1,18	1,13	4,2
380	1,11	1,04	6,3
410	1,12	1,02	8,9
440	1,17	0,96	17,9

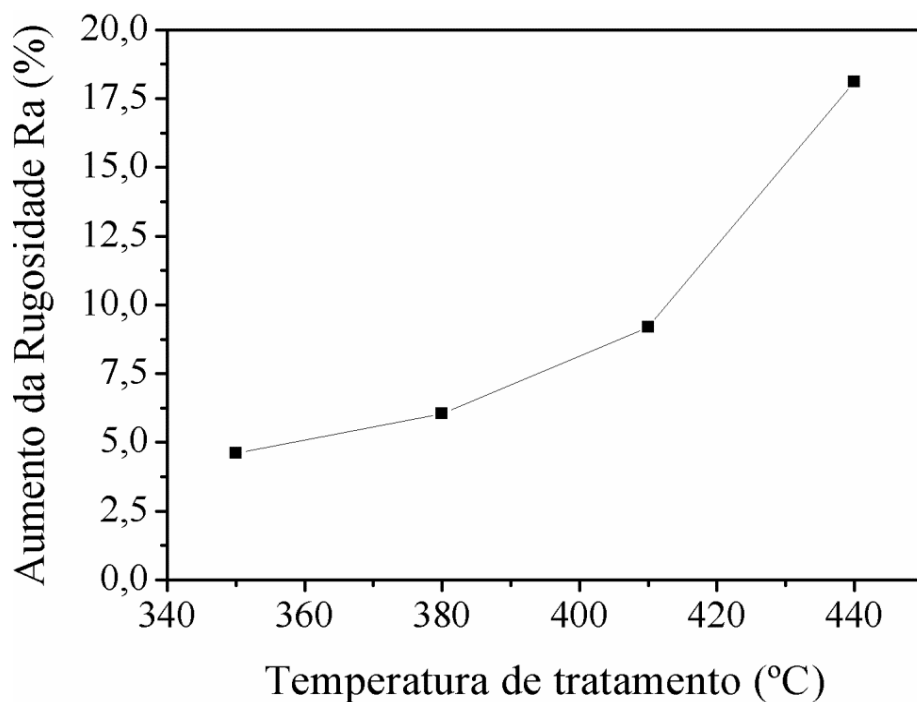


Figura 13. Tabela e respectivo gráfico do aumento da rugosidade Ra (%) em função da temperatura de nitretação. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%  $N_2$  + 20%  $H_2$  + 20% Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e  $V_{PICO}$  de 700 V.

#### 4.1.1.3 Análise microestrutural

Na Figura 14(a-d) são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras do aço inoxidável AISI 316L nitretadas nas temperaturas de 350, 380, 410 e 440 °C. As camadas nitretadas obtidas são claramente visíveis e apresentam uma coloração mais clara quando comparada a coloração do substrato. Este resultado seria um indicativo de que esta camada apresenta maior resistência à corrosão do que o núcleo do material, para o mesmo reagente químico, a qual seria conferida pelo enriquecimento da austenita pelo nitrogênio (formação da fase expandida). Também pode ser verificado pela Figura 14, que para todas as condições de tratamento empregadas, que não houve sensitização (formação de precipitados de nitretos de cromo), que poderia causar o empobrecimento do teor de cromo em solução sólida presente na matriz e levar a perda da propriedade de inoxidabilidade. Essa suposição está de acordo com os resultados de difração de raios X apresentados posteriormente na Figura 16 à frente. De acordo com (Rolinsk, 1987), para os aços inoxidáveis austeníticos, a aplicação do tratamento de nitretação em temperaturas inferiores a 450°C, não leva à formação de nitretos de cromo na camada nitretada. Isso se deve ao fato que a essas temperaturas, a difusão de cromo é reduzida (desprezível), de modo que a formação desses compostos químicos é inibida (Lei *et al.*, 1995).

A ocorrência de uma camada única reforça o argumento de que não houve formação de nitretos de cromo, nem de nitretos de ferro, tendo havido somente a incorporação de átomos de nitrogênio na fase austenítica do material tratado.

**Erro! Fonte de referência não encontrada.** Na Tabela 3 pode-se verificar que o aumento da espessura da camada nitretada é proporcional ao acréscimo da temperatura de tratamento. Espessuras de camada de 2,9; 4,3; 6,5 e 11,2 µm foram determinadas para os tratamentos realizados a 350, 380, 410 e 440 °C, respectivamente.

Tabela 3. Valores das medidas da espessura da camada nitretada realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento

Temperatura (°C)	Medidas (µm)										Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
350	2,69	3,59	2,95	2,69	2,95	2,59	2,72	2,86	2,82	2,63	2,9	0,19
380	4,10	4,87	3,98	4,62	4,10	4,10	4,52	4,35	4,03	4,24	4,3	0,24
410	6,77	6,67	6,49	6,93	6,65	6,64	5,99	6,52	6,07	6,79	6,5	0,23
440	13,11	10,23	11,44	9,36	10,57	9,88	12,87	11,99	10,44	11,95	11,2	1,1

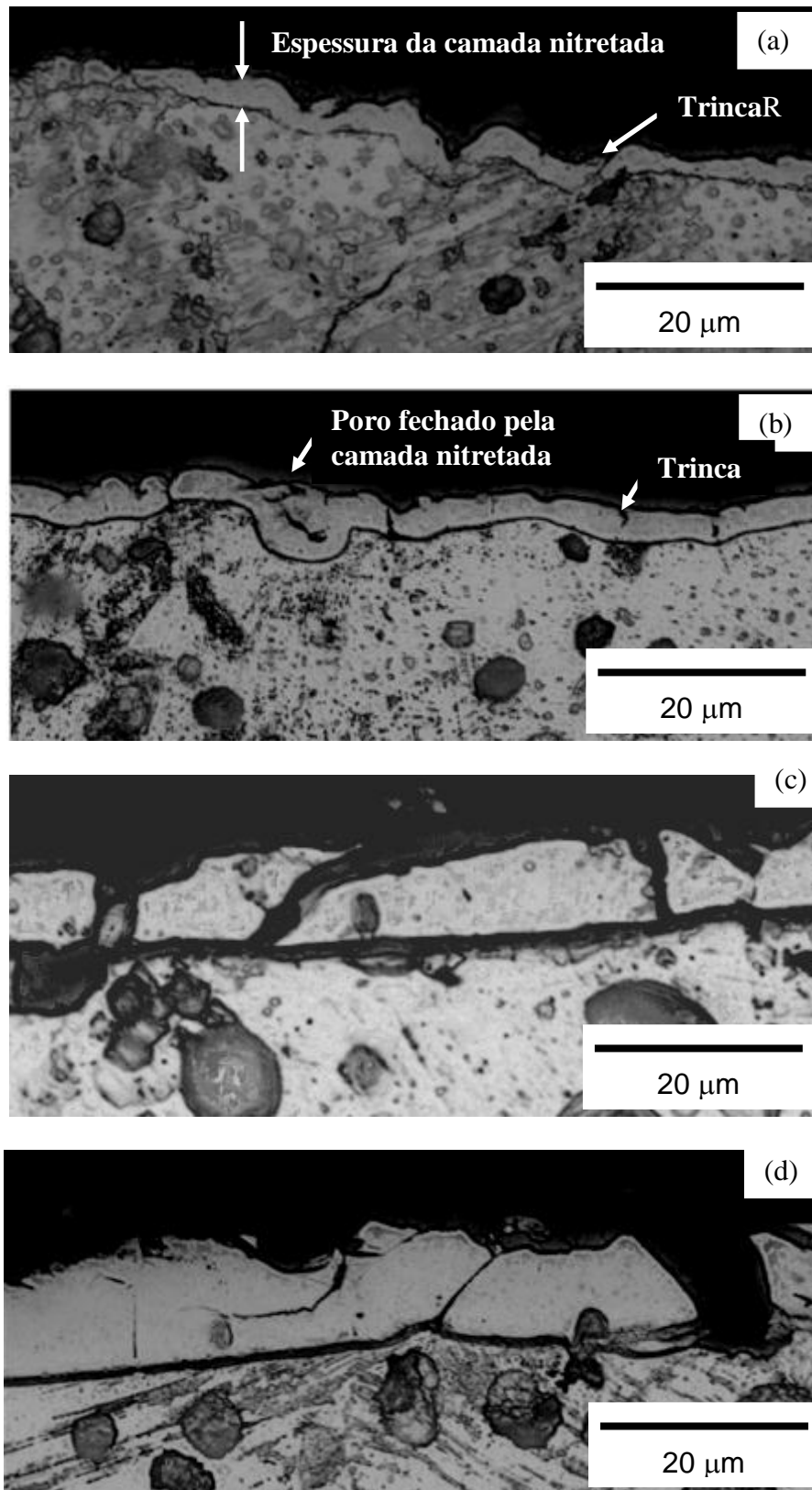


Figura 14. Microestrutura da seção transversal das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas: (a) 350, (b) 380, (c) 410 e (d) 440°C. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%  $N_2$  + 20%  $H_2$  + 20% Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e  $V_{PICO}$  de 700 V.

A partir dos valores obtidos de espessura da camada nitretada, determinou-se a energia de ativação do processo, considerando que a espessura varia com a temperatura de tratamento devido à variação do coeficiente de difusão e que este varia de acordo com a lei de Arrhenius. Na Figura 15 é apresentado o gráfico gerado de Arrhenius. Por meio desses dados é possível obter a energia de ativação para a difusão do nitrogênio ( $Q_d$ ), através do coeficiente angular da reta obtida, sendo que a mesma é determinada por regressão linear dos valores em função do logaritmo neperiano da espessura da camada (plotada em y) e do recíproco da temperatura (plotado em x). A linearidade entre os pontos indica que a difusão atômica é o mecanismo de transferência de massa predominante durante o processo de nitretação do AISI 316L nas condições estudadas, sendo o fator preponderante para o crescimento da camada tratada. A energia de ativação ( $Q_d$ ) foi calculada pelo coeficiente angular da reta ( $\frac{Q_d}{2R}$ ) e encontrado ( $6,703 \cdot 10^3$ ) pelo aplicativo “*Oringin*”, utilizado para geração dos gráficos. Assim, obtém-se o valor de 111,4 kJ/mol, o qual é similar ao valor de 107 kJ/mol, apresentado por Menthe e Rie (1999) para a cinética de nitretação por plasma do aço austenítico AISI 304. A proximidade com o valor apresentado era esperada, por ser o mesmo tratamento e aço da mesma família dos austeníticos.

Apesar de nestes estudos estar sendo utilizado um material sinterizado, a espessura da camada tratada é muito menor que a distância entre poros. Assim, os poros podem ser desconsiderados no processo difusivo.

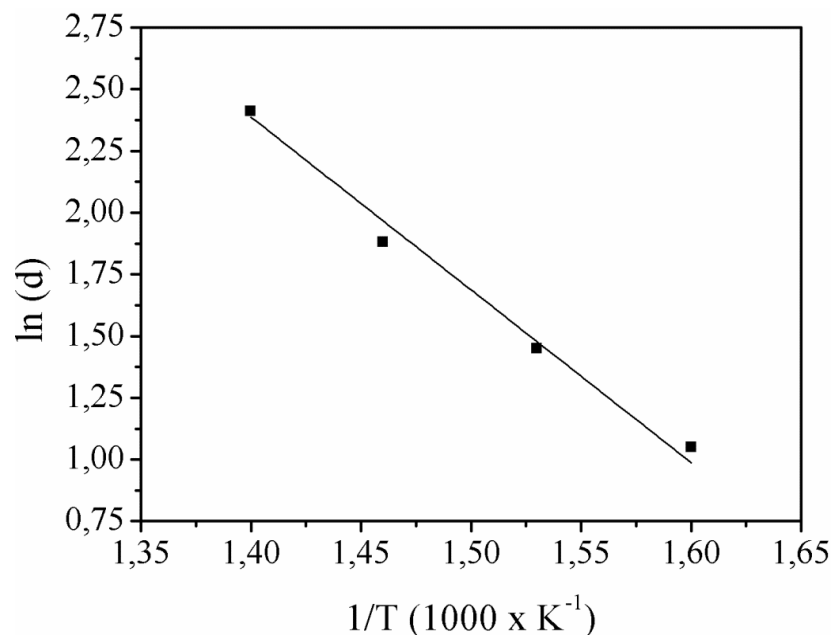


Figura 15. Gráfico do logaritmo neperiano da espessura da camada tratada em função do inverso da temperatura absoluta (*Arrhenius Plot*). Tratamentos de nitretação realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%  $N_2$  + 20%  $H_2$  + 20% Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e  $V_{PICO}$  de 700 V.

#### 4.1.1.4 Determinação das fases presentes no material

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de difração de raios X, das amostras nas condições não nitretadas e nitretadas nas temperaturas de 350, 380, 410 e 440°C, para tempo fixo de tratamento de 8 horas.

Comparando-se os difratogramas obtidos para as diferentes condições estudadas na Figura 16 observa-se que os picos da fase austenita ( $\gamma$ -Fe) apresentam um deslocamento para a esquerda, ou seja, para ângulos menores, sugerindo uma expansão da rede cristalina ocorrida devido à quantidade superior de nitrogênio introduzido em solução sólida. Resultados semelhantes foram observados por (ASGARI *et al.* 2011; BORGIOLI *et al.*, 2005; BORGIOLI *et al.*, 2006; FOSSATI *et al.*, 2006; GONTIJO *et al.*, 2006), entre outros, na nitretação do aço inoxidável austenítico AISI 316L obtido por fusão.

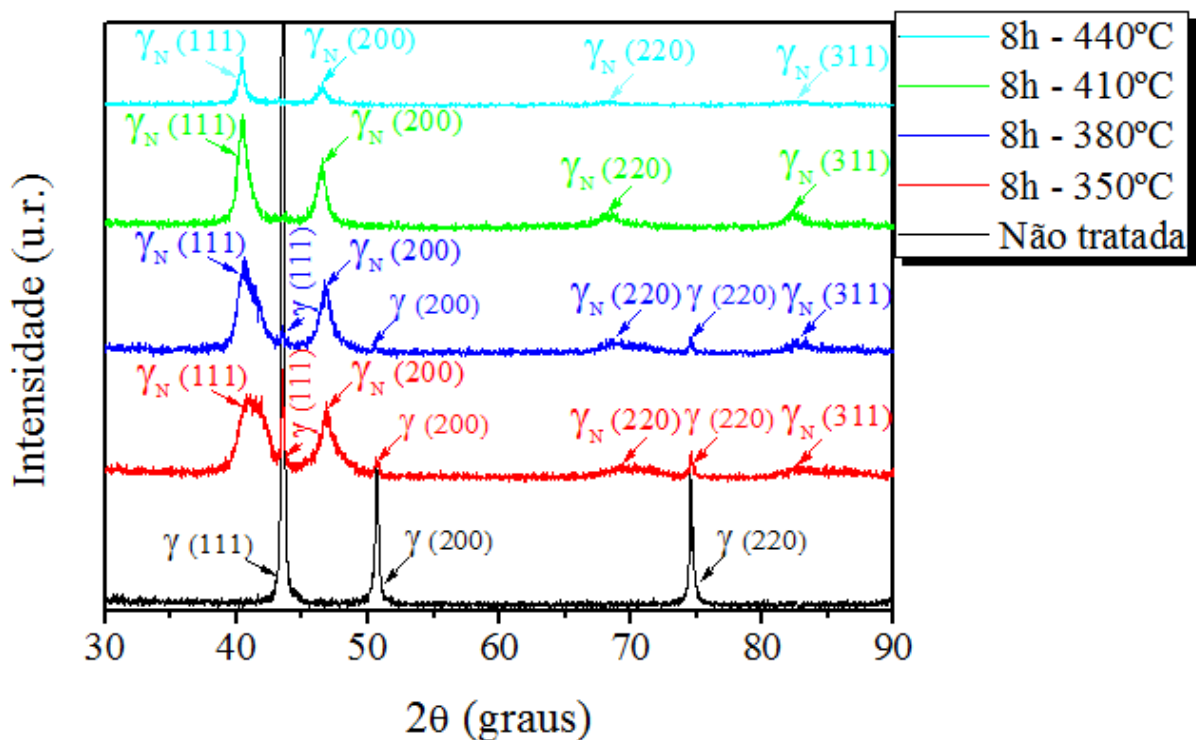


Figura 16. Evolução dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de tratamento estudadas (350, 380, 410 e 440°C), e para a amostra não tratada. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

Borgioli *et al.*, 2002, também realizou nitretação a plasma no aço AISI 316L. As amostras foram cortadas a partir de barras sinterizadas (1200 °C por 30 min), lixadas, polidas e submetidas ao tratamento de nitretação a 773 K (500 °C) por 8 horas, em uma mistura gasosa de 80 % N<sub>2</sub> e 20 % H<sub>2</sub>, utilizando uma pressão de 10 mbar (7,5 Torr). Após o

tratamento foram observadas duas camadas tratadas, uma camada externa de compostos e uma camada difusiva interna. A camada de compostos apresentou espessura de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ , constituída pelas fases: austenita expandida ( $\gamma_N$ ); ( $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$ ); ( $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) e  $\text{CrN}$ . A camada difusiva com espessura de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  é composta por nitretos e carbonitretos precipitados. A dureza superficial das amostras foram medidas antes e depois do tratamento de nitretação, sendo encontrado valores de 165 e 1165  $\text{HK}_{0.025}$ , respectivamente. As porosidades não foram caracterizadas.

Uma comparação dos resultados dos estudos anteriormente realizados e aqui apresentados mostra que os mesmos são compatíveis com os resultados do presente trabalho, exceto para alguns destes estudos que mostraram a presença das fases de nitretos na camada, pois o presente trabalho apresentou apenas uma camada de fase ( $\gamma_N$ ), austenita expandida. Esta diferença pode ser explicada pela maior temperatura utilizada nestes trabalhos, como no estudo de Borgioli (2002), que utilizou a temperatura de 500 °C para realizar o tratamento de nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico 316L. Conforme citado anteriormente temperaturas acima de 450 °C podem levar à formação de nitretos. Os pesquisadores (Lepienski, 2008; Rolinsk, 1987 e Wang, 2009) também verificaram a formação da fase austenita expandida na nitretação do aço inoxidável austenítico AISI 304.

Através da Figura 16 verifica-se, também, que com aumento da temperatura de nitretação é mais pronunciado o deslocamento dos picos da austenita. Verifica-se ainda uma variação na largura dos picos. Esse resultado indica que a expansão do parâmetro de rede da austenita não ocorre de forma homogênea, sendo dependente do gradiente de concentração do nitrogênio, e é tanto mais pronunciado quanto maior for a concentração de nitrogênio no reticulado cristalino da célula CFC. Além disso, com a difusão do nitrogênio favorecida pelo aumento da temperatura de nitretação verifica-se um menor gradiente de concentração de nitrogênio na profundidade de análise do DRX. Já para as menores temperaturas, pode-se observar o pico do substrato e picos mais largos mostrando que na região de análise do DRX existe maiores gradientes de nitrogênio e consequentemente um “gradiente de parâmetro de rede” (melhor observado na Figura 17).

Na Figura 17 é apresentada a ampliação dos difratogramas mostrados na Figura 16. Pode-se observar com maior clareza através da ampliação, que para as temperaturas mais baixas empregadas nesse estudo (350 e 380°C), além do pico da fase  $\gamma_N$  (111) e  $\gamma_N$  (200) a análise por DRX revelou também os picos originais da fase  $\gamma$  (111) e  $\gamma$  (200). Isso possivelmente está relacionado com a profundidade explorada pelo feixe de raios X

(BORGIOIOLI *et al.*, 2005), uma vez que, para as condições de tratamento de 350 e 380°C a espessura da camada composta é mais delgada, permitindo a passagem do feixe de raios X através dela e revelando a estrutura do núcleo do substrato existente no plano inferior.

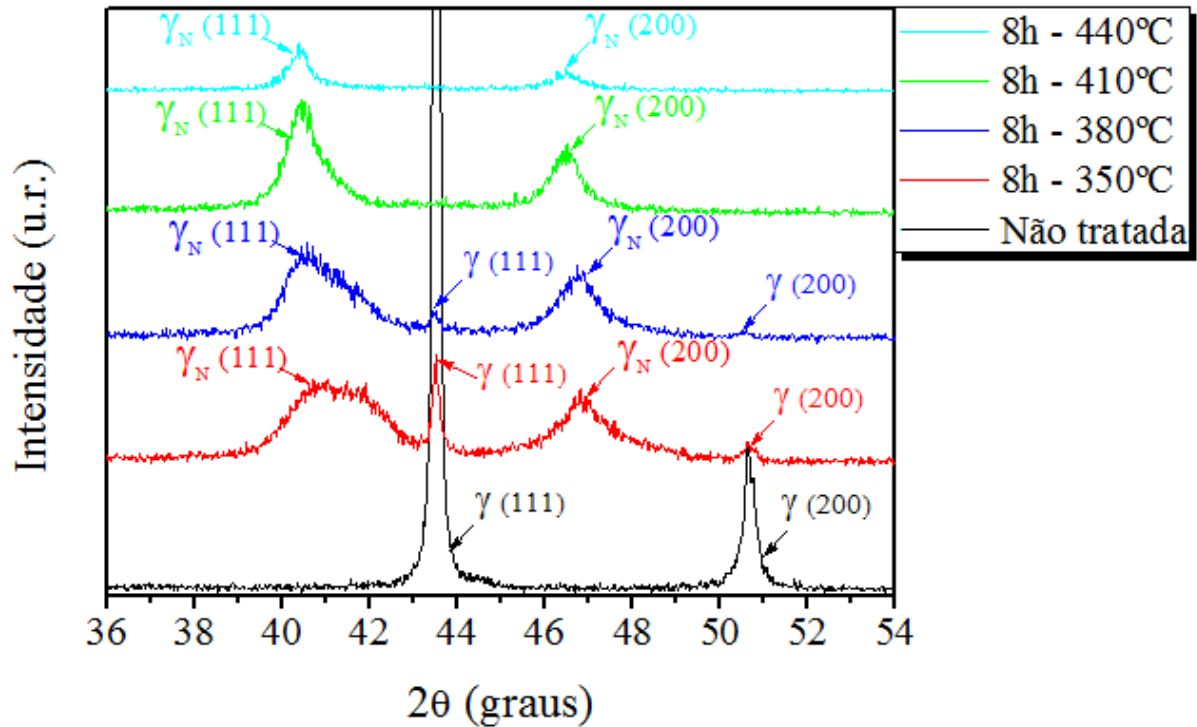


Figura 17. Imagem ampliada da evolução dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de tratamento estudadas (350, 380, 410 e 440°C), e para a amostra não tratada. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 16.

Através da Figura 16 e Figura 17, verifica-se que a técnica de DRX não revelou a ocorrência de precipitados de nitretos de cromo para todas as condições estudadas nessa série, o que é um indicativo da manutenção da resistência à corrosão do material. Segundo Borges *et al.*, (2000) e Williamson *et al.*, (1994) a ausência da formação de nitretos de cromo se deve à difusão do cromo nos aços inoxidáveis ser muito menor que a difusão do nitrogênio. O nitrogênio difunde para os interstícios com uma menor energia de ativação. Já o cromo, necessita de lacunas para as trocas substitucionais, exigindo desta forma maior energia de ativação. Segundo Williamson *et al.* (1994) para ocorrer a precipitação de nitreto de cromo no aço inoxidável austenítico AISI 316, pelo processo de nitretação a plasma, na temperatura de 350°C, são necessários 2,5 dias e na temperatura de 450°C, apenas 5 horas. No trabalho de nitretação a plasma no aço AISI 304L realizado por Menthe e Rie (1999), verificou-se a formação das fases de nitreto de cromo CrN, a partir de temperaturas da ordem de 450 °C para um tempo de tratamento de 5 horas. Em temperaturas dessa ordem, ocorre uma



supersaturação de nitrogênio na austenita, de modo que a barreira energética é rompida, e tanto o cromo quanto o nitrogênio apresentam energia de ativação suficiente para locomoverem-se dentro do reticulado, podendo formar as fases de nitreto de cromo. O fato de não ocorrer a precipitação de nitretos de cromo para a temperatura de nitretação abaixo de 440°C, no presente trabalho, pode ser explicado pela diferença de energia de ativação de difusão do nitrogênio e do cromo na austenita. Assim um núcleo estável de nitreto de cromo não pode ser formado, pois necessitaria de uma difusão significativa de átomos de cromo.

#### *4.1.1.5 Determinação do endurecimento superficial*

A variação da dureza superficial das amostras nas superfícies nitretadas, assim como os valores medidos nas suas bases (superfícies não tratadas) são apresentados na Figura 18. Verifica-se que a dureza superficial cresce com o incremento da temperatura de nitretação. Verificou-se valores da ordem de 695, 948, 1072 e 1343 HV<sub>0,025</sub> para as temperaturas de 350, 380, 410 e 440 °C.

Esse aumento de dureza pode ser atribuído tanto ao acréscimo do teor de nitrogênio retido em solução sólida, quanto à maior espessura da camada modificada pelo tratamento. No caso dos tratamentos realizados em temperaturas mais baixas, as camadas nitretadas resultantes apresentam menores espessuras, podendo, eventualmente, serem menores que a profundidade de indentação, revelando assim, uma dureza superficial aparente menor. Da mesma forma, conforme colocado por Borgioli *et al.*, (2002), para materiais sinterizados, a porosidade também exerce influência sobre a dureza deste. O autor citado afirma que, geralmente, a dureza aparente para amostras sinterizadas é cerca de 2 a 2,5 vezes menor do que a dureza real, para cargas elevadas. Por essa razão, nesse estudo fez-se uso de cargas menores de indentação, visando diminuir a influência da porosidade sobre os valores de dureza medidos.

Comparando os valores de dureza medidos na base das amostras (região não exposta ao plasma) com aqueles obtidos no topo das amostras (região tratada em contato com a descarga luminescente), verifica-se tabela da Figura 18, que ocorreu um aumento em torno de 5,3; 6,1; 7,7 e 8,1 vezes para as temperaturas de nitretação de 350, 380, 410 e 440 °C, respectivamente. Estes valores estão de acordo com medidas reportadas por outros pesquisadores (MARCHEV *et al.*, 1998; MENTHE *et al.*, 1995).

Medidas de Dureza ( $HV_{0,025}$ )									
Temperatura ( $^{\circ}C$ )		350		380		410		440	
Local de Medição		Topo	Base	Topo	Base	Topo	Base	Topo	Base
Medições	1	655	128	1039	131	1010	144	1323	165
	2	745	135	820	168	1165	124	1438	159
	3	828	142	982	167	1119	136	1183	170
	4	591	122	986	140	1107	132	1364	197
	5	656	130	913	169	961	157	1408	140
Média		695	131,4	948	155	1072,4	138,6	1343,2	166,2
Desvio padrão		92,36	7,53	84,39	18,09	84,03	12,56	99,61	20,63

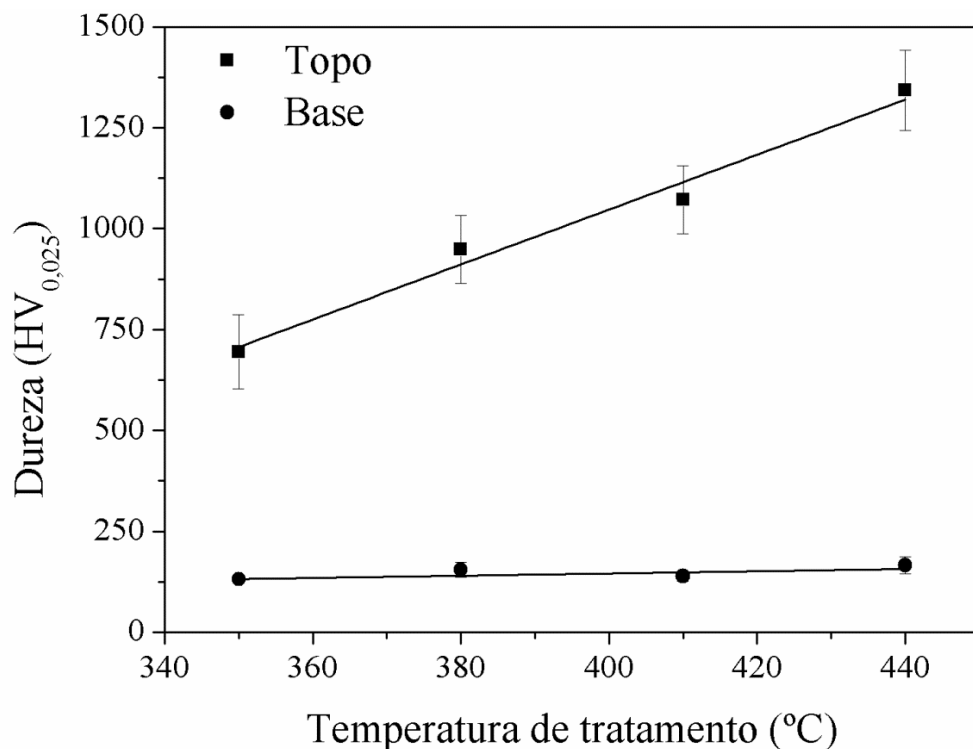


Figura 18. Tabela e respectivo gráfico da microdureza superficial das amostras do aço AISI 316L nitretadas por plasma nas diferentes condições de temperatura de tratamento estudadas. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60% $N_2$  + 20% $H_2$  + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e  $V_{PICO}$  de 700 V.

A dureza medida na base das amostras apresenta valor em torno de 130  $HV_{0,025}$ , sendo similar a dureza observada por BORGIOLO *et al.* (2002), e estando cerca de 2,5 vezes abaixo da dureza do aço AISI 316L obtido por fusão.

Uma análise das profundidades das indentações foram realizadas a fim de verificar se os valores encontrados são inferiores a 1/5 da camada nitretada. Conforme Tabela 4 e Tabela 5 os resultados das indentações estão dentro da recomendação, exceto para dois casos, os quais apresentam valores em torno de 1/3 e de 1/4 das espessuras correspondendo ao

menor tempo de tratamento (4 h - 380 °C) e à menor temperatura (350 °C – 8 h), respectivamente. Estes resultados indicam que as durezas medidas nestes casos são aparentes, provavelmente devido à influência do substrato.

Tabela 4. Valores das medidas de indentação realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento.

$$\text{Equação utilizada nos cálculos} \quad p = \sqrt{\frac{1,854 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{\text{dureza da camada}}}$$

Temperatura (°C)	Profundidade da indentação calculada (μm)	Espessura da camada tratada (μm)	Fração de indentação relativa à camada tratada (mínimo >1/5)
350	0,82	2,849	~1/4
380	0,70	4,291	~1/6
410	0,65	6,552	~1/11
440	0,58	11,184	~1/19

Tabela 5. Valores das medidas de indentação realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência do tempo de tratamento.

Tempo (horas)	Profundidade da indentação calculada (μm)	Espessura da camada tratada (μm)	Fração de indentação relativa à camada tratada (mínimo > 1/5)
4	0,74	1,785	~1/3
8	0,70	4,291	~ 1/7
16	0,68	6,286	~ 1/9

#### 4.1.1.6. Determinação da massa, volume e densidade das amostras

As densidades das amostras antes e após o tratamento de nitretação nas diferentes temperaturas são apresentadas na Tabela 6. A alteração de massa entre as amostras quando confrontadas entre si é devido ao fato de estas apresentarem dimensões ligeiramente diferentes. Pode-se verificar que não houve mudança na massa das amostras após o tratamento de nitretação. Observa-se, também, que todas as amostras apresentam densidade similar, cerca de 7,4 g/cm<sup>3</sup>. De acordo com Lippold (2005), o aço AISI 316 apresenta densidade de 8,0 g/cm<sup>3</sup>. Assim, as amostras empregadas neste estudo apresentam porosidade em torno de 7,5%, valor superior ao apresentado por Mafra (1999). Esta diferença ocorreu

possivelmente pelo erro de leitura embutido na medição do volume devido ao corte irregular na obtenção das amostras. O estudo mostra que não houve variação da densidade antes e após o tratamento.

Tabela 6. Valores das medidas de massa, volume e densidade realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência da temperatura de tratamento para o tempo fixo de 8 horas.

Temperatura (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
350	0,8565	0,8565	0,11446	7,48296
380	1,0483	1,0483	0,14041	7,40688
410	0,8968	0,8968	0,11974	7,48288
440	0,9000	0,9000	0,12123	7,42391

## 4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO

### 4.2.1 Caracterização da superfície nitretada

Na Figura 19 são apresentadas imagens de MEV com objetivo de comparar o aspecto das superfícies das amostras antes e após o tratamento de nitretação por plasma nos tempos de 4, 8 e 16 h. Esse comparativo demonstra também formação de trincas nas regiões vizinhas aos poros, cuja causa a priori, também está relacionada ao estado de tensão criado pela expansão do reticulado cristalino da célula CFC, conforme já visto na

Figura 11. Também, é possível verificar que a ocorrência das trincas tende a aumentar com o aumento do tempo de nitretação, o que poderia estar relacionado também com o aumento de tensões compressivas, podendo resultar em esforço de flambagem, levando a uma instabilidade geométrica junto aos poros, conforme hipótese apresentada previamente no estudo da influência da temperatura de nitretação

Como observado na

Figura 11, as superfícies das amostras após tratamento de nitretação apresenta a formação de partículas submicrométricas, possivelmente resultantes da deposição de átomos arrancados da superfície do material. Observa-se que a quantidade destas partículas aumenta com o tempo de tratamento o que é coerente com o mecanismo proposto para explicar sua origem e reforça a hipótese proposta, previamente apresentada.

Condições

Antes da nitretação

Após a nitretação

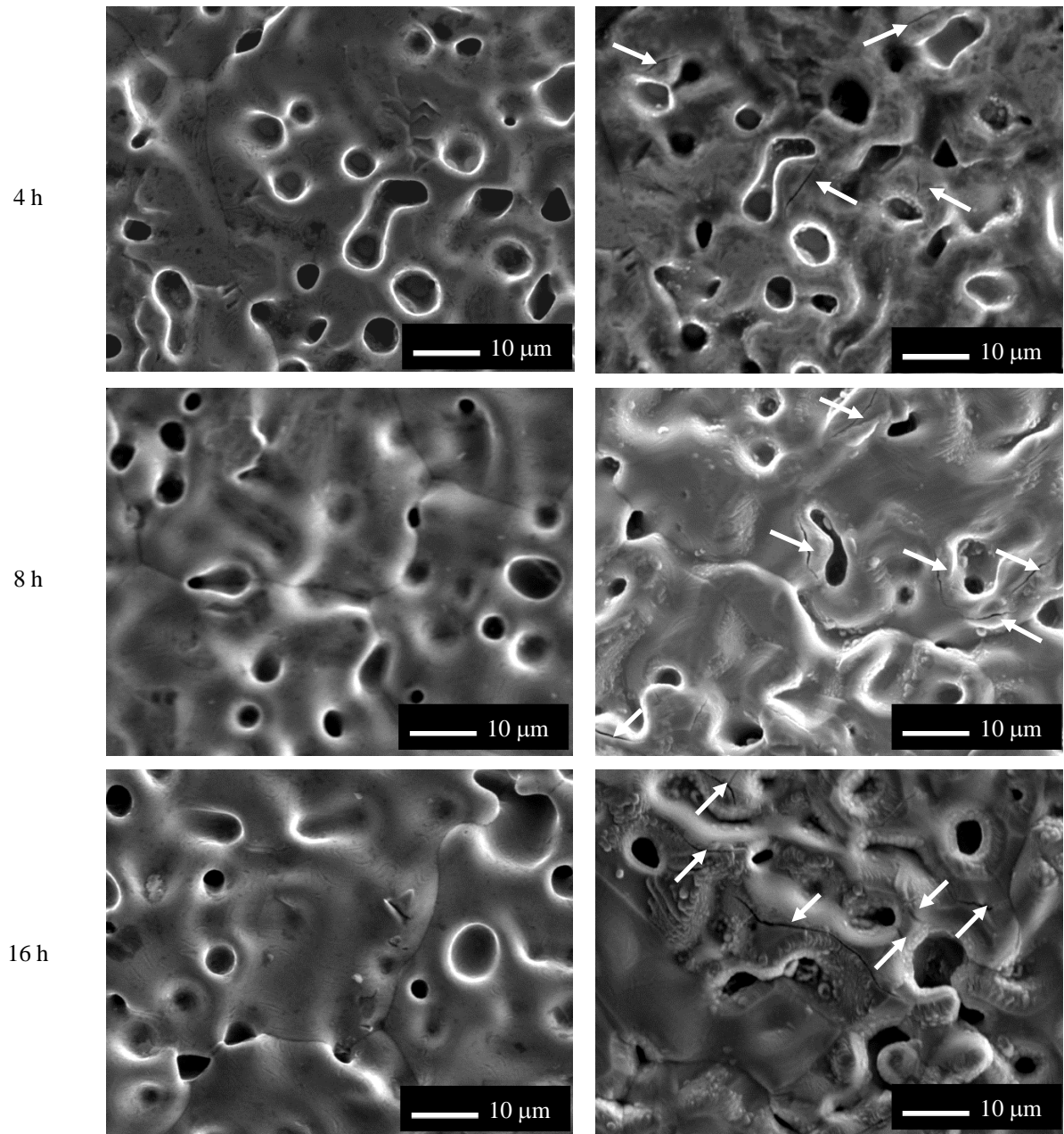


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras antes e após a nitretação. Tratamentos realizados durante à temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

#### 4.2.1.1 Diâmetro de Feret

Na Figura 20 é apresentado o percentual de redução do diâmetro de Feret dos poros presentes na superfície tratada com o aumento do tempo de nitretação. Verifica-se, igualmente ao observado nos resultados da Figura 12, que o tratamento de nitretação por plasma tende a ser eficiente em termos de promover a redução do tamanho dos poros superficiais, em

amostras previamente sinterizadas, no mínimo para o material aqui estudado, no caso o aço inoxidável austenítico ABNT 316L.

		Diâmetro de Feret ( $\mu\text{m}$ )					
Tempo (horas)		4		8		16	
Condição		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Região de Leitura	A	1,49	1,47	2,15	1,72	2,41	1,50
	B	2,25	1,79	2,61	2,22	2,4	2,08
	C	2,92	2,69	2,72	2,01	2,05	1,25
	D	2,75	2,69	2,37	2,07	2,17	1,68
	E	3,37	2,21	2,12	1,74	2,22	1,53
Média		2,55	2,17	2,40	1,95	2,25	1,60
Desvio Padrão		0,718	0,542	0,268	0,219	0,154	0,126
% de Redução		15		19		29	

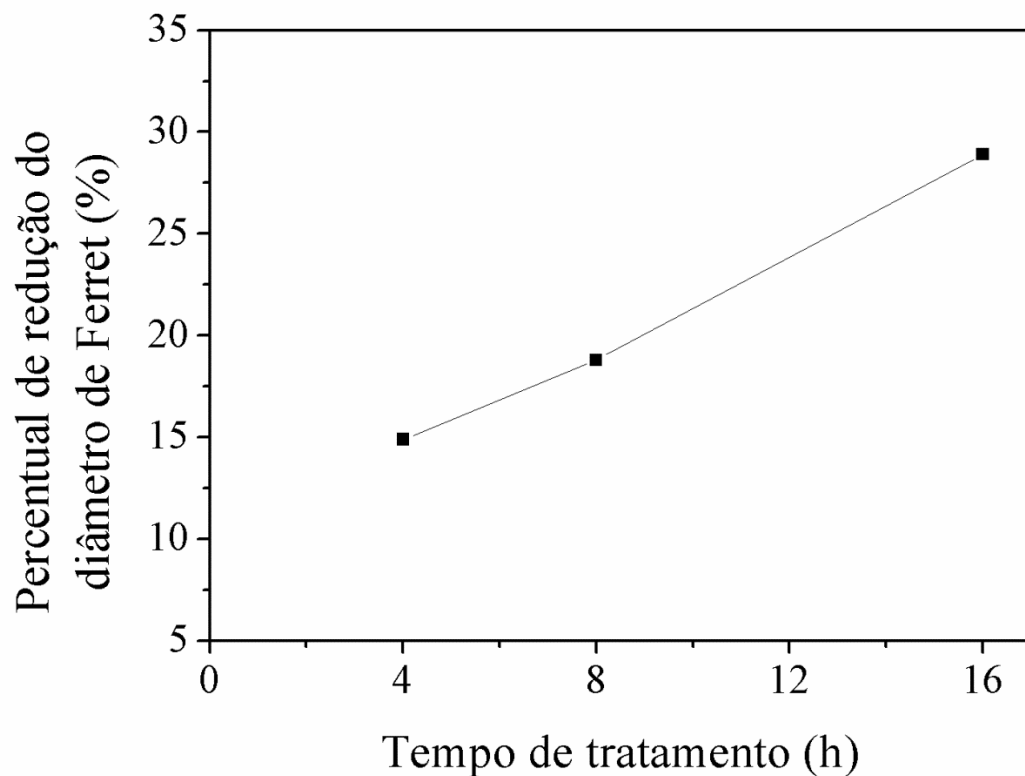


Figura 20. Tabela e respectivo gráfico do percentual de redução do diâmetro de Feret em função do tempo de nitretação. Tratamentos realizados durante a temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

Conforme menção já feita anteriormente, a tendência de fechamento dos poros ocorreria, possivelmente, em função da expansão da célula unitária da fase austenita, levando a constrição dos contornos dos poros e promovendo a redução de suas dimensões. Foi

verificada uma redução percentual de redução de 15; 19 e 29 % para as condições de tratamento de 4, 8 e 16 horas, respectivamente. Além disso, o aumento do tempo estaria também associado a uma exposição das superfícies ao bombardeamento iônico mais prolongado, o que facilitaria o fechamento dos poros através do mecanismo de “*sputtering*” e redeposição, bem como pelo transporte de massa através da fase vapor.

#### 4.2.1.2 Determinação da rugosidade

Na

Figura 21 é apresentada a variação da rugosidade das amostras em função do tempo de nitretação. Os dados mostram que a rugosidade das amostras aumentou 6, 6 e 12 % em 4, 8 e 16 horas, respectivamente. O aumento da rugosidade em função do tempo de nitretação possivelmente está relacionado com o maior tempo de exposição da amostra ao bombardeamento pelas espécies do plasma.

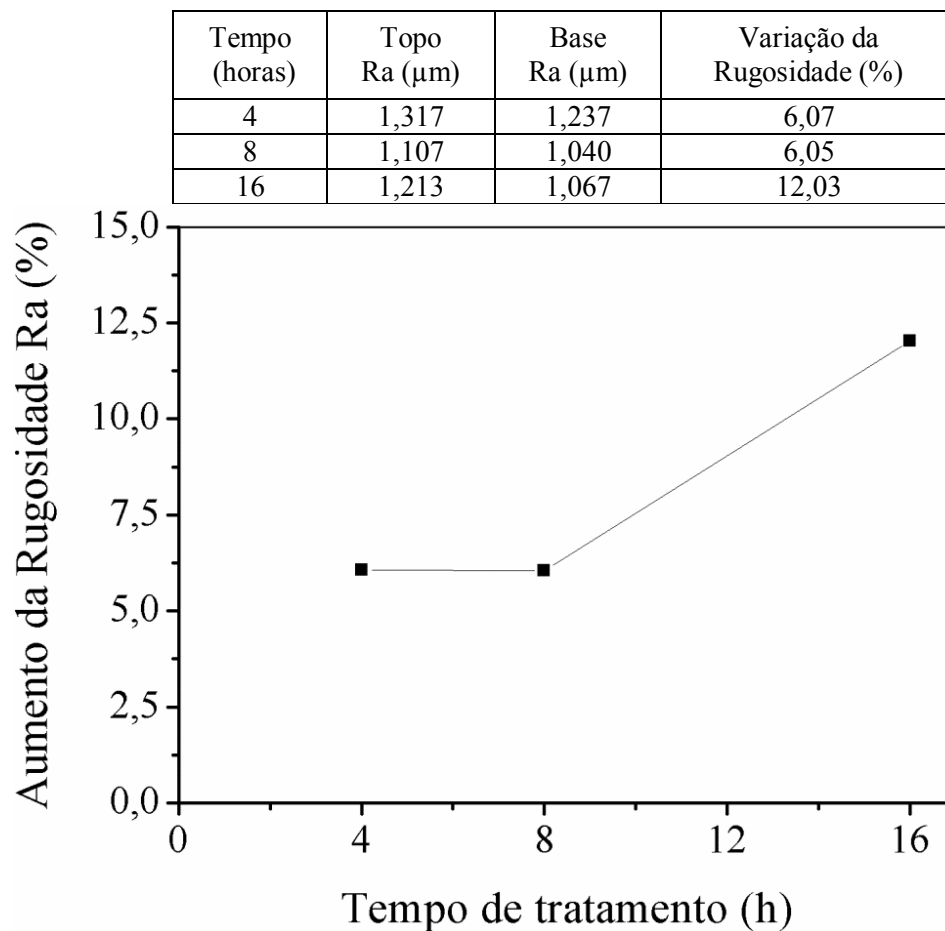


Figura 21. Tabela e respectivo gráfico do aumento da rugosidade Ra (%) em função do tempo de nitretação. Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

#### 4.2.1.3 Análise microestrutural

As microestruturas obtidas para tratamentos, realizados a temperatura de 380°C, em períodos de 4, 8 e 16 horas, são apresentadas na Figura 22(a-c). É possível observar através destas micrografias um aumento da espessura da camada com o tempo de tratamento. Da mesma forma que na série anterior (variação da temperatura), nesta série não se verifica a ocorrência de sensitização as condições estudadas. Conforme apresentado na Tabela 7 as amostras nitretadas nos períodos de 4, 8 e 16 horas apresentam camadas nitretadas com espessuras de 1,8; 4,3 e 6,3 µm, respectivamente.

Tabela 7. Valores das medidas da espessura da camada nitretada realizadas nas amostras que compõem o estudo da influência do tempo de tratamento.

Espessura da Camada Nitretada (µm)				
Tempo (horas)		4	8	16h
Medidas	1	1,56	4,1	5,39
	2	2,08	4,87	6,29
	3	1,58	3,98	6,55
	4	1,56	4,62	6,67
	5	1,85	4,1	6,41
	6	2,08	4,1	6,41
	7	1,91	4,52	6,03
	8	1,76	4,35	6,64
	9	1,72	4,03	6,21
	10	1,75	4,24	6,26
Média		1,8	4,3	<b>6,3</b>
Desvio Padrão		0,20	0,30	0,38



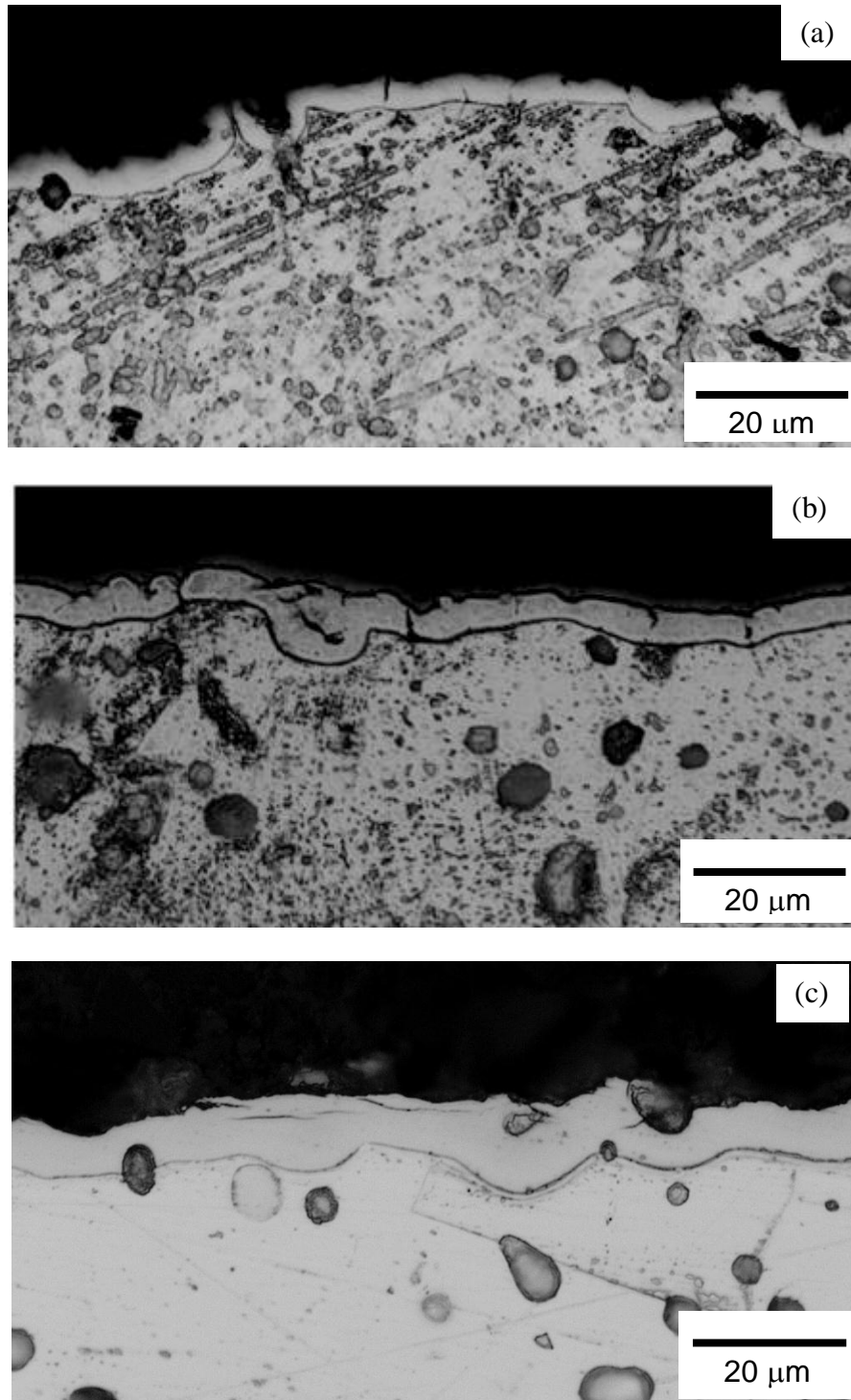


Figura 22. Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas em diferentes tempos de tratamentos: (a) 4, (b) 8, (c) 16 horas. Tratamentos realizados durante 8 horas a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V

A Figura 23 apresenta a espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo do tratamento de nitretação. Verifica-se uma relação linear entre os pontos, o que, conforme SUN (2005) constitui um comportamento geralmente observado para a maioria das temperaturas e tempos de tratamentos investigados. De acordo com o autor, isso confirma o

domínio da difusão atômica sobre o crescimento da camada nitretada. Entretanto, observa-se que a reta não cruza o ponto (0,0), indicando que o tratamento apresenta um período inicial de incubação para a formação da camada. Uma possível explicação para o tempo de incubação seria que o processo de bombardeamento/limpeza não é eficiente na remoção da camada de óxidos na superfície das amostras. Assim, no início do tratamento não ocorre crescimento da camada nitretada enquanto a camada de óxidos não for removida por pulverização catódica.

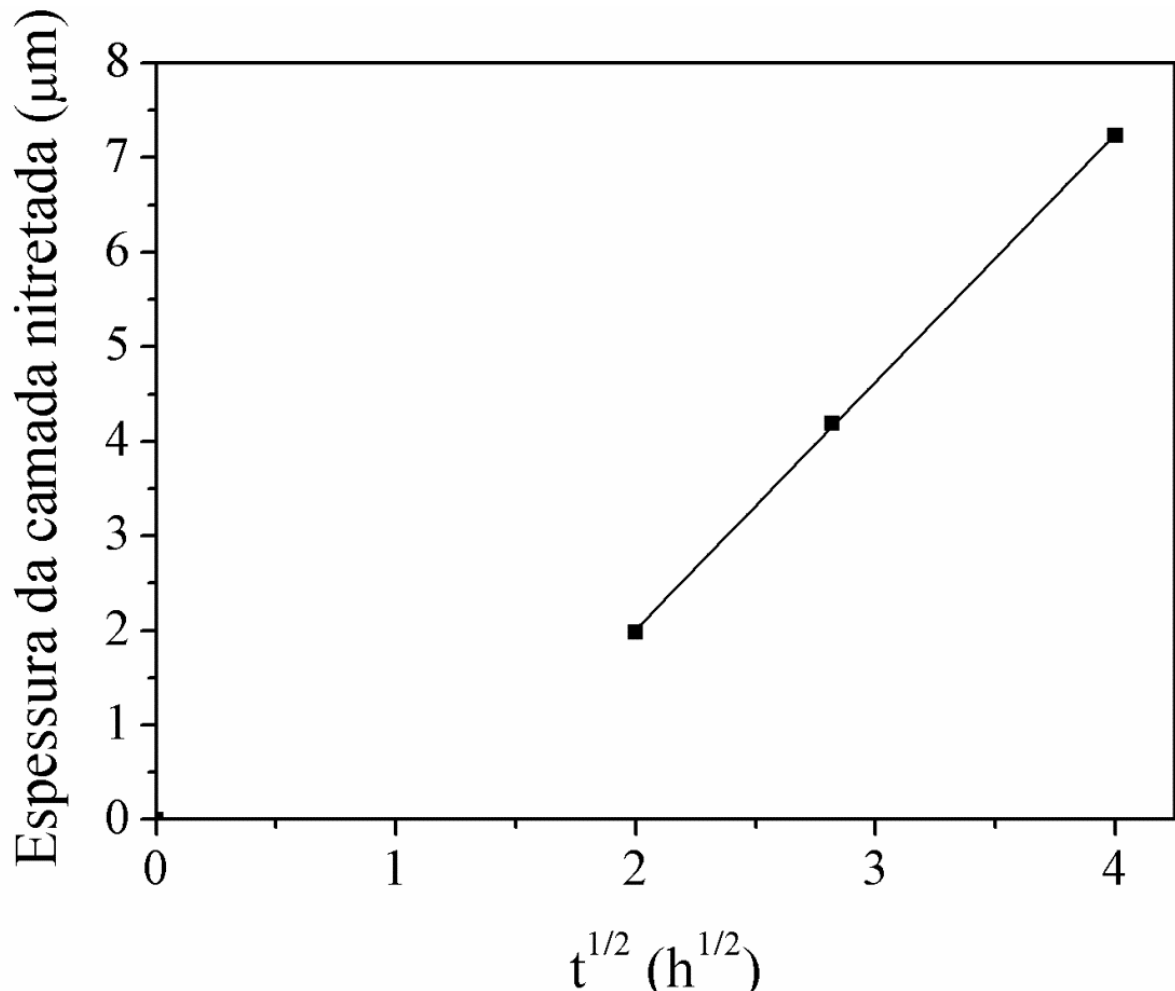


Figura 23. Espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo. Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

#### 4.2.1.4 Determinação das fases presentes no material

Na Figura 24 são apresentados os espectros de difração de raios X das amostras nitretadas com diferentes tempos de tratamento. É possível observar que os difratogramas obtidos da série variação do tempo apresentam o mesmo padrão dos difratogramas obtidos na série variação da temperatura de nitretação. Ou seja, os picos da fase austenita apresentam um

deslocamento para a esquerda, comprovando uma expansão do parâmetro de rede do reticulado cristalino devido à adição de nitrogênio em solução sólida. Da mesma forma, verifica-se que com o aumento do tempo de nitretação, mais pronunciado é o deslocamento dos picos da austenita para ângulos menores. Pelo mesmo motivo explicado na discussão da Figura 16, os picos apresentam menor largura para as camadas mais espessas.

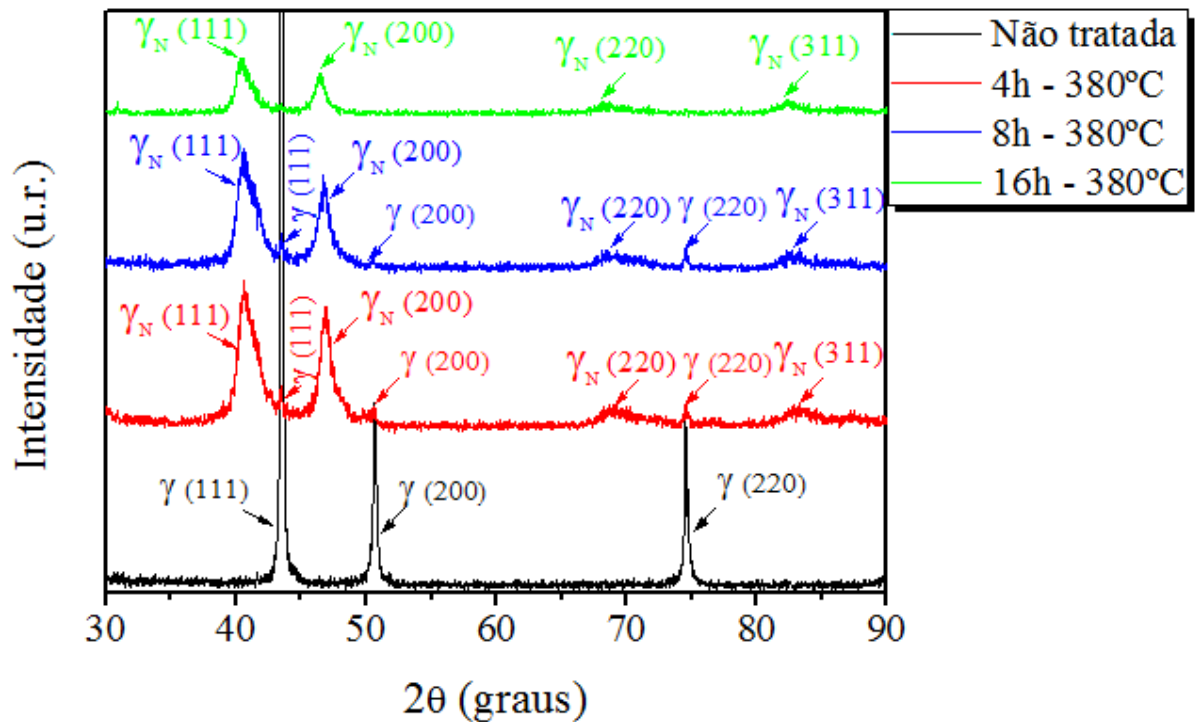


Figura 24. Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8 e 16 horas). Tratamentos realizados na temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, a um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e V<sub>PICO</sub> de 700 V.

No detalhe do difratograma mostrado na Figura 25, observa-se que assim como verificado para as temperaturas menores, para os tempos menores de nitretação (4 e 8 horas), além dos picos da fase expandida  $\gamma_N$  (111) e  $\gamma_N$  (200) a análise por DRX revelou também os picos originais da fase  $\gamma$  (111) e  $\gamma$  (200). Conforme já argumentado anteriormente, isso está associado à pequena espessura da camada tratada, com espessura inferior à profundidade de penetração do feixe de raios X na referida técnica, revelando assim a estrutura do substrato.

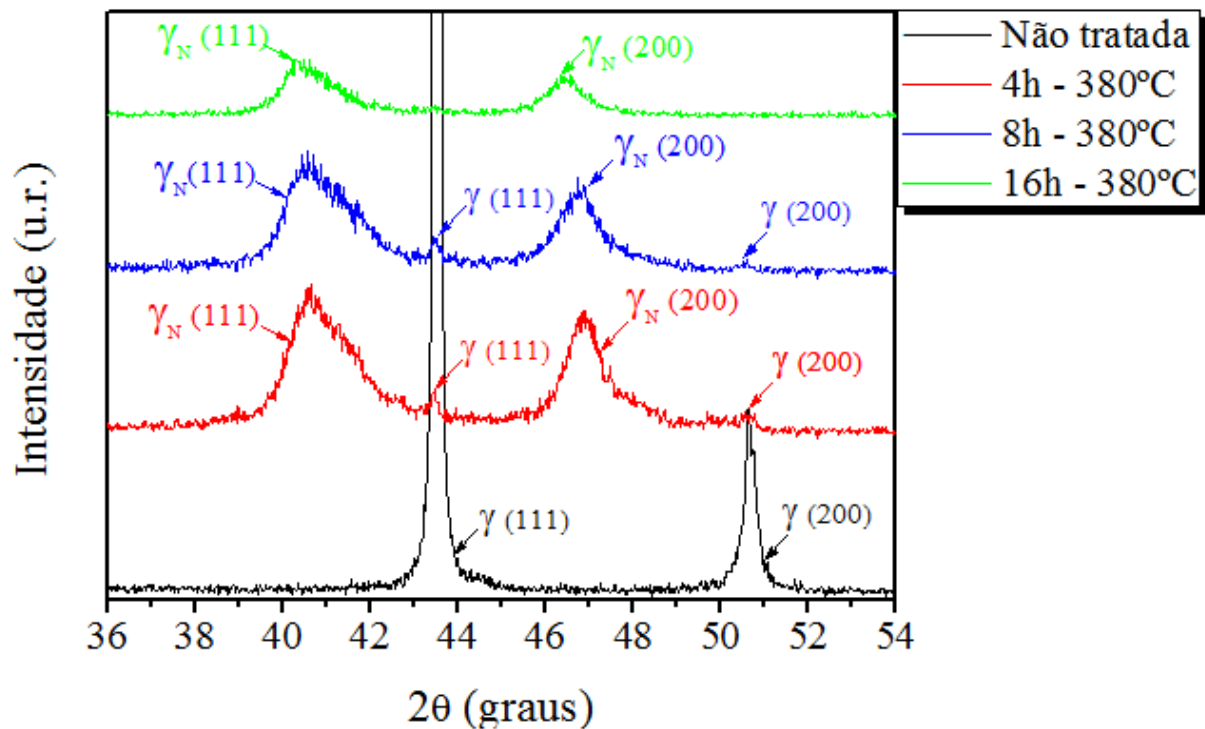


Figura 25. Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8 e 16 horas). Tratamentos realizados a temperatura de 380°C a uma mistura gasosa contendo 60%N<sub>2</sub> + 20%H<sub>2</sub> + 20%Ar, um fluxo gasoso de 300 sccm, pressão de 5 Torr e VPICO de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 24.

Através da Figura 24 e da Figura 25, verificou-se que a técnica de DRX não revelou a ocorrência de precipitados de nitretos de cromo, o que é um indicativo de que a resistência à corrosão do material não sofreu dano nas condições de tempos de nitretação aqui estudadas, como observado anteriormente no estudo da temperatura (ver Figura 16 e Figura 17 e respectivos comentários).

#### 4.2.1.5 Determinação do endurecimento superficial

A variação da dureza superficial das amostras nas superfícies nitretadas nos tempos de tratamento de 4, 8 e 16 horas, assim como os valores medidos nas suas bases, é apresentada na Figura 26. Valores de 860, 948 e 991 HV<sub>0.025</sub> foram observados para as condições de 4, 8 e 16 horas, respectivamente. Verifica-se que a microdureza superficial das amostras cresce com o aumento do tempo de nitretação. Entretanto este aumento de dureza pode ser atribuído tanto ao acréscimo do teor de nitrogênio retido em solução sólida, quanto à maior espessura da camada nitretada. Na hipótese de que suas espessuras, para tempos inferiores de tratamento,

são menores que a profundidade de indentação, e assim, a microdureza superficial medida constitui um valor aparente.

Medidas de Dureza HV <sub>0,025</sub>							
Tempo (horas)		4		8		16	
Condição		Topo	Base	Topo	Base	Topo	Base
Medições	1	901	132	1039	131	929	133
	2	768	152	820	168	1001	136
	3	961	151	982	167	1197	176
	4	966	132	986	140	836	149
	5	702	165	913	169	992	142
Média		859,6	146,4	948,0	155,0	991,0	147,2
Desvio Padrão		118,896	14,2583	84,3949	18,097	132,671	17,225

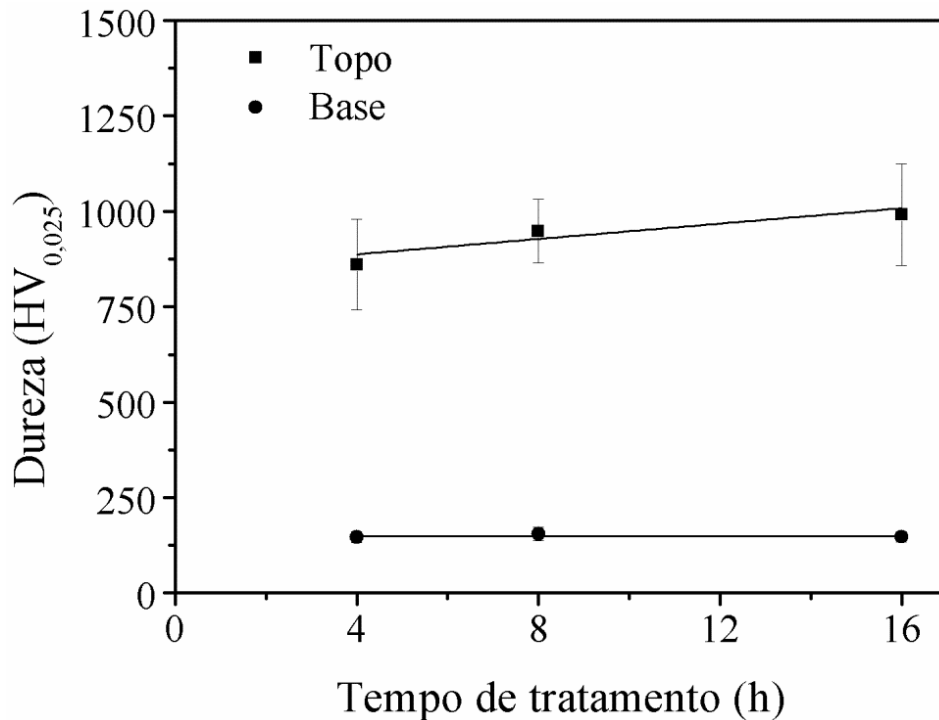


Figura 26. Tabela e respectivo gráfico da microdureza superficial das amostras do aço AISI 316L nitretadas por plasma nas diferentes condições de tempos de tratamento estudadas.

Comparando os valores de dureza medidos na base das amostras (região não exposta ao plasma) com aqueles obtidos no topo das amostras (região em contato com a descarga luminescente), verifica-se que ocorreu um aumento em torno de 5,9; 6,1 e 6,7 vezes para os tempos de nitretação de 4, 8 e 16 horas, respectivamente. Mais uma vez a dureza medida na base das amostras apresenta valor em torno de 130 HV<sub>0,025</sub>, sendo similar a dureza observada por BORGIOI *et al.* (2002), e estando cerca de 2,5 vezes abaixo da dureza do aço AISI 316L laminado.

## 5. CONCLUSÕES

Após a realização da caracterização das amostras tratadas e discussão dos resultados obtidos, pode-se tirar algumas conclusões a respeito do estudo da aplicação do tratamento de nitretação por plasma sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316L obtido por MIP e sinterizado em plasma Ar-H<sub>2</sub>:

1) Em todas as condições estudadas verificou-se a formação de uma camada superficial nitretada com características diferenciadas do substrato. Essa camada constitui-se em austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_N$ ), também conhecida por fase S. Não se verificou por meio dos difratogramas e análise microestrutural a ocorrência de nitretos precipitados;

2) Não se verificou para nenhuma das condições de tratamento estudadas a ocorrência de picos de difração das fases nitretos de cromo junto aos difratogramas obtidos, o que indiretamente poderia indicar a ausência de sensitização por nitrogênio junto às superfícies das amostras nitretadas;

3) O incremento da temperatura e tempo de tratamento resulta no aumento da dureza superficial do material devido à formação da fase austenita expandida por nitrogênio. Dependendo da condição de tratamento, este aumento pode ser creditado à crescente saturação de nitrogênio no reticulado da austenita e/ou ao aumento da espessura da camada tratada;

4) Verificou-se uma tendência do tratamento de nitretação por plasma contribuir para a redução do tamanho dos poros previamente existentes na superfície do material aqui estudado, o que foi confirmado pela determinação dos respectivos diâmetros de Feret junto às amostras tratadas;

5) Verificou-se a formação de trincas nas superfícies nitretadas, junto às regiões vizinhas aos poros superficiais, para todas as condições estudadas e que o número de trincas aumenta com o incremento da temperatura e tempo de nitretação;

6) Verificou-se que a rugosidade cresce com o aumento da temperatura e tempo de tratamento;

7) O valor calculado para a energia de ativação para a difusão do nitrogênio apresenta o valor de 111,40 kJ/mol.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação e da revisão bibliográfica realizada, algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem ser listados:

- 1) Empregar outras técnicas de caracterizações tais como: GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry) para determinar o perfil de concentração de nitrogênio; e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) para caracterizar a camada superficial obtida;
- 2) Realizar o procedimento de determinação do diâmetro de Feret dos poros superficiais, antes e após a realização do tratamento de nitretação por plasma, de modo que as regiões de medição sejam exatamente as mesmas e não aleatoriamente escolhidas como foi o caso utilizado no presente trabalho.
- 3) Estudar a origem das trincas, objetivando extinguir a formação das mesmas na superfície nitretada;
- 4) Verificar a influência dos parâmetros de tratamento pressão e tensão sobre o efeito de redução do tamanho dos poros superficiais das amostras sinterizadas.

## REFERÊNCIAS

ABEDI, H.R.; SALEHI, M.; YAZDKHASTI M. Novel plasma nitriding–oxidizing duplex treatment of AISI 316 austenitic stainless steel. **Materials Letters** v.64, p. 698–701, 2010.

ALLENSTEIN, A.N. **Modificação da Superfície Pela Introdução de Nitrogênio no Aço Inoxidável Martensítico Utilizado em Componentes Hidráulicos**. Curitiba, 2011. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná

ALVES Jr., C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN, 2001.

ALVES Jr., C; MARTINELLI A.E.; RODRIGES, J.A. **Growth of nitrided layers on Fe-C alloys**. *Materials Science and Engineering A*, v. 279, n 1-2, p10-15, 2000.

ALVES NETO, J.P.; GIACOMELLI, C.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R.; SPINELLI, A. Characterization of sintered and sintered/plasma nitrided Fe-1.5%Mo alloy by SEM, X-Ray diffraction and electrochemical techniques. **Materials Research**, v. 5, n. 2, p. 165-172, 2002.

ASGARI, M; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R.; HOEL, R. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 529, p. 425– 434, 2011.

ASM HANDBOOK. **Powder Metal Technology and Applications**. 7<sup>th</sup> edition. ASM Handbook Committee, 1998.

ASM HANDBOOK. **Surface Engineering**. v.5 ASM Handbook Committee, 1994.

BORCZ, C. **Estudo do Processo de Nitretação por Plasma de Nióbio**. Curitiba, 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná.

BORGES C. F. M.; HENNECKE S.; PFENDER E. Decreasing Chromium Precipitation in AISI 304 Stainless Steel During the Plasma-nitriding Process, **Surface and Coating Technology**, v. 1123, p.112-121, 2000.

BORGES, P.C.; MARTINELLI, A.E.; FRANCO, C.V. Microstructure and Corrosion of Coating Plasma Nitrocarburized Sintered Steel. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 594-601, 2004.

BORGIOI, F.; GALVANETTO, E; BACCI, T.; PRADELLI, G. Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glowdischarge treated sintered stainless steels, **Surface and Coatings Technology**, v. 142, p. 192-197, 2002.

BORGIOI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2474– 2480, 2005.



BORGIOI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; Pradelli, G. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 5505– 5513, 2006.

BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. Disponível em:  
[http://www.bssa.org.uk/about\\_stainless\\_steel.php?id=31](http://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31). Acesso em 28/06/2012.

BRUNATTO, S.F. **Nitreção por Plasma de Ferro Sinterizado**. Florianópolis, 1993. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

BRUNATTO, S.F. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**. Florianópolis, 2000. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7 th. Ed. New York, USA: John Wiley & Sons, p. 66-71, 2007.

CAMPOS, M.; Torralba, J.M. Surface assessment in low alloyed Cr–Mo sintered steels after heat and thermochemical treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, p. 351–362, 2004.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 4ªed., São Paulo, ABM, 1979

CUI, D.; JIANG, J.; CAO, G.; ENZHONG XIAO, E; XUANHUI QU, X. Preparation of high nitrogen and nickel-free austenitic stainless steel by powder injection molding. **Journal of University of Science and Technology Beijing** v. 15, p. 150-154, 2008.

CZERWIEC, T.; HE, H.; WEBER, S.; DONG, C.; MICHEL H. On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5289-5295, 2006.

DAHM, K.L; DEARNLEY, “S Phase Coating Produced by Unbalance Magnetron Sputtering”, **Surface Engineering**, v. 12, p. 61-67, 1996.

EGAWA M.; UEDA, N.; NAKATA, K.; TSUJIKAWA, K.; TANAKA, M. Effect of additive alloying element on plasma nitriding and carburizing behavior for austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 246-251, 2010.

FOLKHARD, E. **Wellding Metallurgy of Stainless Steel**. Rev. Trans. Ed., Viena, Áustria, Springer-Verlag/Vien, p. 5-51, 1998.

FOSSATI, A.; BORGIOI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3511– 3517, 2006.

- FRISK, K. A. **Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems**. Div. Of Physical Metallurgy – Royal Inst. Of Technology, S-10044 Stockholm, Sweden. *Calphad*, v.15, p.79-106, 1991.
- GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Stress induced nitrogen diffusion during of austenitic stainless steel. **Computer Materials Science**, v. 50, p. 796-799, 2010.
- GARCÍA, C.; MARTÍN, F.; de TIEDRA, P.; CAMBRONERO, L.G. Pitting corrosion behaviour of PM austenitic stainless steels sintered in nitrogen–hydrogen atmosphere, **Corrosion Science** v. 49, p. 1718–1736, 2007.
- GONÇALVES, A. C. Metallic powder injection molding using low pressure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, v. 193–198, 2001.
- GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ALCÂNTARA, N.G.; NASCENTE, P.A.P. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 431, p. 315–321, 2006.
- GÜLSOY, H.O.; GERMAN, R.M. Production of micro-porous austenitic stainless steel by powder injection molding. **Scripta Materialia**, v.58, p. 295–298, 2008.
- HALE, T. PM stainless steels uses in automotive exhausts. **Metal Powder Reporter**. v.53, n.5, p. 22-26, 1998.
- HUNG, C.F.; WU, C.Z.; LEE, W.F., OU, K.L., LIU, C.M., PENG, P.W. The Effect on Nitrided Layer on Antibacterial Properties for Biomedical Stainless Steel. **Physics Procedia**, v.32, p. 914-919, 2012.
- ICHII, K; FUJIMURA, K; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v. 27, p. 135-144, 1986.
- IHSAN, B. **Thermochemical Data of Pure Substances VI**, 1999, p. 430, 559.
- IMBABY, M.; JIANG, K.; CHANG, I. Fabrication of 316-L stainless steel micro parts by softlithography and powder metallurgy. **Materials Letters**, v.62 P. 4213–4216, 2008.
- JACK, D.H.; JACK, K.H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials. Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.
- JACK, K.H. **Nitriding**. Heat Treatment '73 – The metals Society, London, 1975, p. 39.
- Jl, C.H.; LOH, N.H.; KHOR, K.A; TOR, S.B. Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density, **Materials Science and Engineering** v. 311, p. 74–82, 2001.
- Jl, S.J.; WANG, L.; SUN, J.C.; HEI, Z.K. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, p. 81-84, 2005.

JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. Ion Nitriding, **Heat Treatment**'73, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.

KAESTNER, P.; MICHLER, T.; WEIDNER, H.; RIE, K.; BRÄUER G. Plasma nitrided austenitic stainless steels for automotive hydrogen applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 203 p. 897–900, 2008.

KAMEO, K.; KAZUAKI NISHIYABU, K.; KLAUS FRIEDRICH, K.; TANAKA, S.; TANIMOTO, T. Sliding wear behavior of stainless steel parts made by metal injection molding (MIM). **Wear** v. 260, p. 674–686, 2006.

KANCHANOMAI, C.; SAENGWICHIANB, B.; MANONUKULC, A. Delamination wear of metal injection moulded 316L stainless steel. **Wear**, v. 267, p. 1665-1672, 2009.

KONG, X.; BARRIERE, T.; GELIN, J.C. Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212 p. 2173– 2182, 2012.

KRAUSS, G., **Steels, Heat Treatment and Processing Principles**, ASM International, Ohio, second edition, 1990.

KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. Nitriding of steels – an overview. In: GUPTON, P.S., ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-33.

LEI, M.K.; ZHANG, Z.L. Plasma source ion nitriding - a new low-temperature, low-pressure nitriding approach. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 13, p. 2986-2990, 1995.

LEPIENSKI, C.M.; NASCIMENTO, F.C.; FOERSTER, C.E.; DA SILVA, S.L.R.; SIQUEIRA, C.J.M.; ALVES JR, C. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, p. 201–206, 2008

LI, G.; PENG, Q.; LI, C.; WANG, Y.; JGAO, J.; CHEN, S.; WANG, J.; SHEN, B. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2749-2754, 2008.

LIN, Y.H.; LAN, W.C., OU, K.L., LIU, C.M., PENG, P.W. Hemocompatibility evaluation of plasma-nitrided austenitic stainless steels at low temperature. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4785–4790, 2012.

LINDSKOG, P. The future of ferrous PM in Europe, **Powder Metallurgy**. v. 47, p. 6–9, 2004.

LIPPOLD, C. J.; DAMIAN, K. J.; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 39-104, 2009.

LOH, N.H.; TOR, S.B.; KHOR, K.A. Production of metal matrix composite part by powder injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 108, p. 398–407, 2001.

MAFRA, M. **Sinterização por Plasma de Ar-H<sub>2</sub> do Aço Inoxidável AISI 316L Obtido em Moldagem por Injeção**. Florianópolis, 1999. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; SOUZA, A.R. Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si. **Surface and Coating Technology**, v. 70, p. 175-179, 1995.

MANONUKUL, A.; MUENYA, N.; LÉAUX, F.; AMARANAN, S. Effects of replacing metal with powder space holder on metal foam produced by metal injection moulding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p.529-535, 2010.

MARCHEV K.; COOPER C. V.; BLUCHER J. T.; GIESSEN B. C. Condition for the Formation of a Martensitic Single-phase Compound Layer in Ion-nitrided 316L Austenitic Stainless Steel, **Surface and Coating Technology**, v. 99, p. 225-228, 1998.

MARIAPPAN, R.; KUMARAN, S.; RAO, R.T. Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 517 p. 328–333, 2009.

MARINHO, R.R. **Nitretação a plasma em aço inoxidável 17-4 PH**. Porto Alegre, 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MENG, J.; LOH, N.H.; TAY, B.Y.; FU, G.; TOR, S.B. Tribological behavior of 316L stainless steel fabricated by micro powder injection molding. **Wear**, v.268 p. 1013-1019, 2010.

MENTHE, E.; RIE, K.T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 199-204, 1999.

MENTHE, E.; RIE, K.T.; SCHULTZE, J.W.; SIMSON, S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 74-75, p. 412-416, 1995.

METIN, E. ; INAL, O.T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, p. 2783-8, 1987. METIN, E. ; INAL, O.T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, p. 2783-8, 1987.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A.; RIVIÈRE, J.P; PICHON, L. Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 3301-3306, 2011.

OLIVEIRA, R. V. B.; PINHEIRO, E.A.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. Moldagem por injeção de pós cerâmicos, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n° 3, p. 150-155, 2004.

PINEDO, C. E. **Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação por Plasma Pulsado do aço Inoxidável Martensítico AISI 420**. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2000.

PINEDO, C.E. & Monteiro, W.A.; **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, nº 2, p. 147-149, 2001.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p 119–123, 2004

QUINARD, C.; SONG, J. BARRIERE, T.; GELIN, J.C. Elaboration of PIM feedstocks with 316L fine stainless steel powders for the processing of micro-components. **Powder Technology**, v. 208, p. 383–389, 2011.

RAMAN S.G.S.; JAYAPRAKASH, M. Influence of plasma nitriding on plain fatigue and fretting fatigue behavior of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 5906-5911, 2007.

RAZA, M.R.; AHMAD, F.; OMAR, M.A.; GERMAN, R.M.C. Effects of cooling rate on mechanical properties and corrosion resistance of vacuum sintered powder injection molded 316L stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, p. 164– 170, 2012.

RIE, K.T. Recent Advances in Plasma Diffusion Process, **Surface and Coating Technology**, v. 111, p. 56-62, 1999.

ROLINSKI, E. Effect of Plasma Nitriding Temperature on Surface Properties of Austenitic Stainless Steel, **Surface Engineering**, v. 3, n. 1, p. 35-40 1987.

SANDBERG, O.; JÖNSEN, L. Advances in powder metallurgy, **Advanced Materials and Processes**, v. 12, p. 37–42, 2003.

SCHEUER, C. J. **Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Assistida por Plasma**. Curitiba, 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná.

SOBRAL, A.; RISTOW, W.; AZAMBUJA, D.; COSTA, I.; FRANCO, C. Potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution, **Corrosion Science**, v. 43, p. 1019–1030, 2001.

SOTOMAYOR, M.E.; LEVENFELD, B.; VAREZ, A. Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders. **Materials Science and Engineering**, v. 528 p. 3480–3488, 2011.

STAINLESS STEELS, ASM, Specialty Handbook (1999).

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H. J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1–9, 1997.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, p. 189-194, 2005.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. Cambridge: The Institute of Materials, 1993.

TSUJIKAWA M.; YAMAUCHI N.; UEDA N. T. SONE T.; HIROSE Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, p. 309-313, 2005.

WANG, L.; JI, S.; SUN, J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5067-5070, 2006.

WANG, Y.L.L.; ZHANG, J.X. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential **Surface and Coatings Technology**, v. 206 p. 2430 – 2437, 2012.

WANG, J.; XIONG, J.; PENG, Q.; FAN, H.; WANG, Y.; LI, G.; SHEN, B. Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 197–203, 2009.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. Wrought Stainless Steels**. In: ASM Internacional. ASM Handbook. Volume 01 - Ed.10. 1993.

WILLIAMSON, D. L.; OZTURK, O.; WEI, R.; WILBUR, P. J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, p.15-23, 1994.

ZAUNER, R. Micro powder injection moulding. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 1442–1444, 2006.